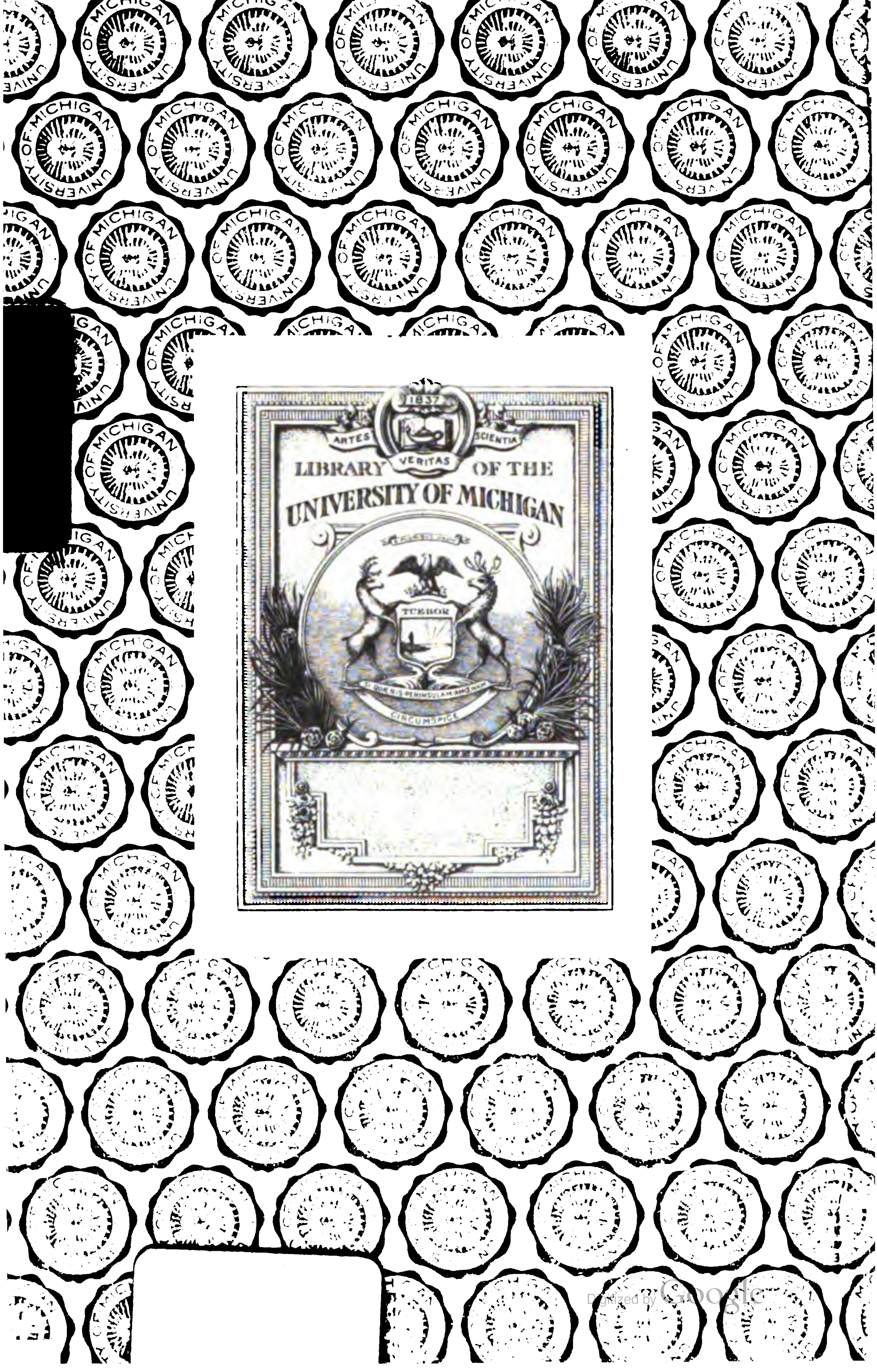
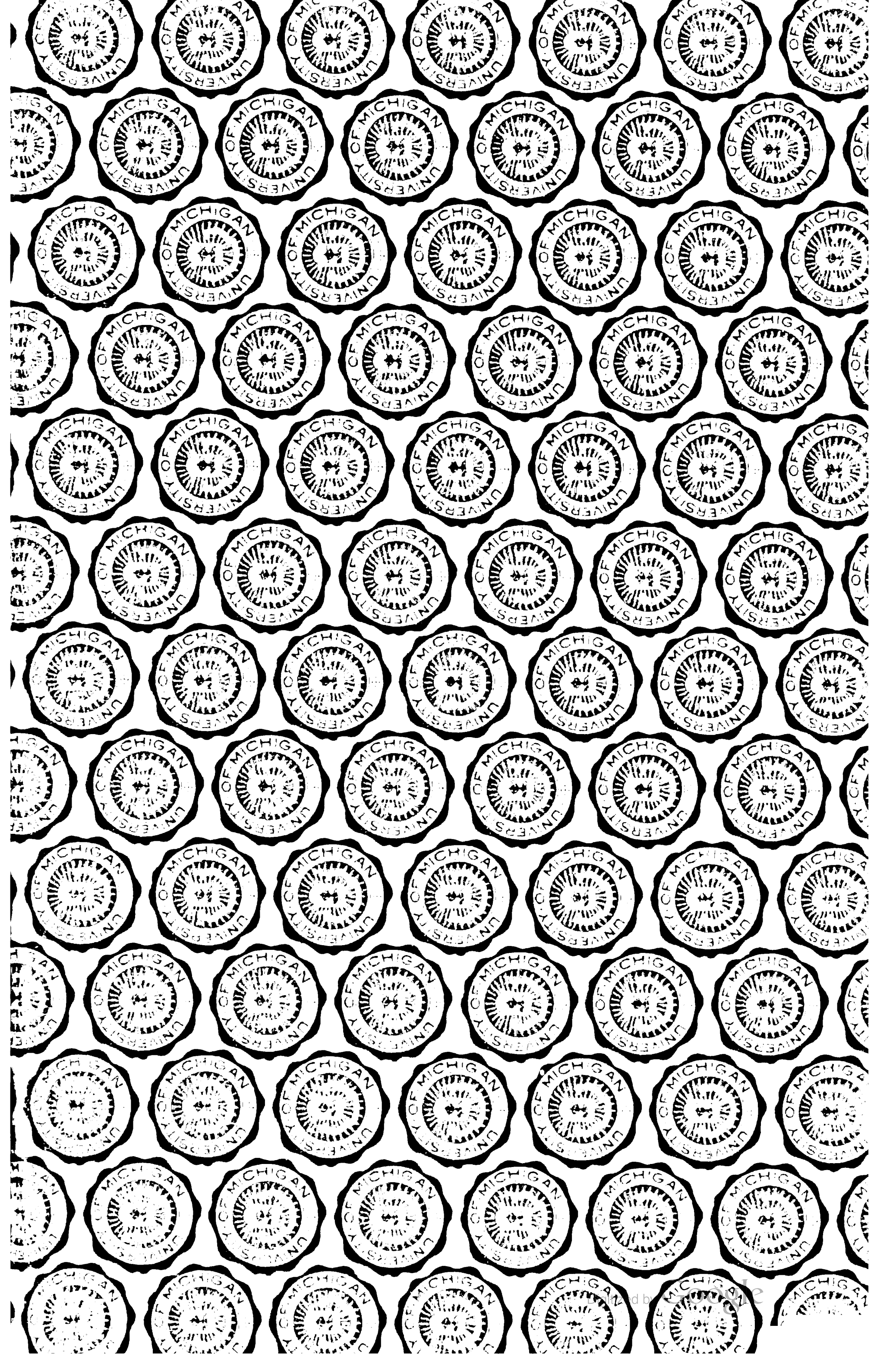

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE


UNIVERSITY OF MICHIGAN

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH

DER

PHYSIK UND METEOROLOGIE.

THEILWEISE NACH

POUILLET'S LEHRBUCH DER PHYSIK

SELBSTÄNDIG BEARBEITET

VON

DR. JOH. MÜLLER,

WEIL. PROFESSOR ZU FREIBURG IM BREISGAU.

ACHTE

UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

BEARBEITET

VON

LEOP. PFAUNDLER,

Dr. der Philosophie, Besitzer des goldenen Verdienstkreuzes mit der Krone, Professor der Physik an der Universität Innsbruck, correspondirendes Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien und mehrerer anderen gelehrten Gesellschaften.

IN DREI BÄNDEN.

MIT GEGEN 2000 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN, TAFELN, ZUM THEIL IN FARBENDRUCK, UND EINER PHOTOGRAPHIE.

ZWEITER BAND.

ZWEITE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1879.

LEHRBUCH

DER

PHYSIK UND METEOROLOGIE.

VON

DR. JOH. MÜLLER,
WEIL. PROFESSOR ZU FREIBURG IM BREISGAU.



ACHTE
UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

BEARBEITET

VON

LEOP. PFAUNDLER,
Dr. der Philosophie, Besitzer des goldenen Verdienstkreuzes mit der Krone, Professor der Physik an der Universität Innsbruck, correspondirendes Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien und mehrerer anderen gelehrten Gesellschaften.

IN DREI BÄNDEN.

MIT GEGEN 2000 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN, TAFELN, ZUM THEIL IN FARBENDRUCK, UND EINER PHOTOGRAPHIE.

ZWEITER BAND.

ZWEITE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1879.

INHALTSVERZEICHNISS

ZUR

ZWEITEN ABTHEILUNG DES ZWEITEN BANDES.

Viertes Buch.

Von der Wärme.

Erstes Capitel.

Ausdehnung durch die Wärme.

Zweites Capitel.

Aenderung des Aggregatzustandes.

Drittes Capitel.

Calorimetrie.

Viertes Capitel.

Wärme und Arbeit.

Fünftes Capitel.

Fortpflanzung der Wärme.

Sechstes Capitel.

Die meteorologischen Erscheinungen.

Viertes Buch.

VON DER WÄRME.

Erstes Capitel.

Ausdehnung durch die Wärme.

Temperatur und Temperaturscalen. Es ist Thatsache, dass wir an den Körpern gewisse Zustände wahrnehmen, die wir als „kalt“, „warm“, „heiss“ u. s. w. unterscheiden. Diese Wahrnehmungen, welche auf Reizungen der Nerven unseres Tastsinnes und Muskelsinnes beruhen, sind nicht allein von dem Zustande der Körper, sondern auch von dem unseres eigenen Organismus abhängig, so dass also ein und derselbe gleich beschaffene fremde Körper bei der Berührung uns kalt oder warm erscheinen kann. 1

Ein einfacher Versuch lässt dies nachweisen. Man tauche gleichzeitig die eine Hand in kaltes, die andere in heisses Wasser und bringe sie nach einiger Zeit beide zugleich in laues Wasser. Dasselbe wird uns dann in der einen Hand warm, in der andern kalt vorkommen. Ein tiefer Keller scheint uns im Sommer kalt, im Winter warm zu sein, obwohl er zu allen Jahreszeiten nahe dieselbe Wärmebeschaffenheit hat. So unsicher demnach unsere Schätzung in Bezug auf diese Zustände der Körper erscheint, so überzeugen wir uns doch wenigstens davon sicher, dass diese Zustände eine Reihe mit zwei Extremen darstellen, welche einen continuirlichen Uebergang zu einander haben, deren Zwischenstufen wir durch die Ausdrücke sehr kalt, kalt, kühl, lau, warm, heiss, sehr heiss bezeichnen. Je nachdem uns der Zustand eines Körpers auf dieser Stufenleiter mehr dem warmen Extrem oder mehr dem kalten genähert scheint, sagen wir, er habe eine höhere oder tiefere Wärmestufe (Wärmegrad), eine höhere oder tiefere Temperatur. Für die Ursache dieses Zustandes behalten wir die im gewöhnlichen Leben vorgefundene Bezeichnung Wärme vorläufig bei, ohne uns jetzt schon darüber Rechenschaft zu geben, was wir uns unter dieser vorzustellen

haben. Die nächste Begriffsbestimmung muss festsetzen, was wir unter gleichen Temperaturen verstehen wollen. Wir überzeugen uns bald, dass die am nächstliegendsten erscheinende Festsetzung, jene Körper hätten gleiche Temperaturen, welche uns gleich warm oder kalt erscheinen, nicht bloss zu Unsicherheiten, sondern manchmal auch zu Widersprüchen führt. Wir stützen uns deshalb auf eine andere Thatsache. Wir bemerken zunächst, dass zwei Körper von gleichem Stoffe und sonst gleicher Beschaffenheit, z. B. zwei Stücke Eisen, welche sich durch ihren Wärmegrad unterscheiden, indem uns das eine als heiss, das andere als kalt erscheint, bei ihrer gegenseitigen Berührung diese Verschiedenheit immer mehr verlieren und endlich gleich warm erscheinen und in dieser Gleichheit beharren.

Zugleich bemerken wir, dass hierbei das Volumen der beiden Körper geändert wird, dass diese Aenderungen aber dann aufhören, sobald für unser Gefühl der Unterschied aufgehört hat.

Daraus schliessen wir nun durch eine Verallgemeinerung, dass alle jene Körper, seien sie auch sonst beliebig verschieden, welche mit einander in Berührung gebracht, keine gegenseitige Aenderung des Volums hervorbringen, gleiche Temperatur besitzen. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, dass die beiden Körper nicht chemisch auf einander einwirken, oder sonst irgend eine Energie entwickeln. Die Bestimmung des Begriffes gleicher Temperatur beruht also auf der Thatsache des Gleichgewichtes der Temperatur, vermöge welcher Körper, die lange genug (ohne fremde Einwirkung) mit einander in Berührung stehen, so lange Wärme austauschen, bis sie gleiche Temperatur erlangt haben.

Dass sie dann nicht immer auch unserm Tastsinne gleich warm erscheinen, lässt sich leicht zeigen. Man berühre z. B. ein Stück Metall neben einem Stücke Holz, welche lange Zeit in einem kühlen Keller gelegen und die Temperatur der darin vorhandenen Luft daher längst angenommen haben; das Metallstück wird merklich kälter erscheinen als das Stück Holz und dieses kälter als die Luft, was wir später durch das verschiedene Wärmeleitungsvermögen erklären werden.

Die nächste Aufgabe besteht nun darin, den ganzen Umfang der Temperaturleiter in eine Anzahl gleich abstehender Stufen oder Grade einzutheilen und ein Mittel aufzufinden, wodurch wir die Temperatur nach diesen Graden in einer Weise bestimmen können, welche von der Unsicherheit und Ungenauigkeit unseres Schätzungsvermögens ganz unabhängig ist. Dabei stellt sich nun heraus, dass wir von vornherein auf keine Weise festsetzen können, welche Temperaturen als gleichweit abstehend zu betrachten sind. Die Aufstellung einer Temperaturscala ist demnach zunächst etwas ganz Willkürliches. Es kann sich demnach nur darum handeln, ein Uebereinkommen über die Art und Weise zu treffen, nach welcher gewisse feste Punkte, Fundamentalpunkte, der Scala in ihrer Höhe festgestellt und ihr Intervall unterabgetheilt werden soll.

Unter den Wirkungen der Wärme, welche sich hierzu dienlich zeigen, sind das Schmelzen der festen Körper und das Verdampfen der tropfbar flüssigen, sowie die Ausdehnung derselben vor Allem geeignet.

Da zur Aufstellung der Masseneinheit oder der Gewichtseinheit (siehe die Nachträge zu Band I) bereits das Wasser zu Grunde gelegt wurde, so erscheint es auch hier gerechtfertigt, dasselbe zu wählen.

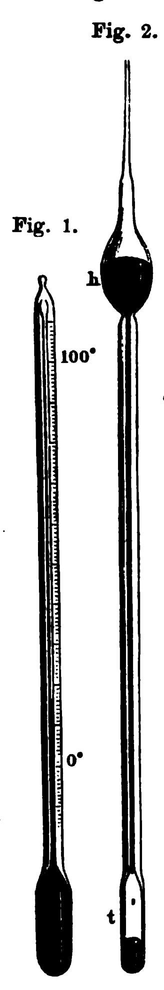
Seine Gefrier- oder Schmelztemperatur, sowie seine Siedetemperatur unter Atmosphärendruck liefern uns zwei feste Punkte. Ueber die Constanz dieser Punkte werden wir später Näheres erfahren.

Für die Eintheilung dieses Intervalles sollte nun die Ausdehnung des Wassers verwendet werden und zwar in der Weise, dass die Mitte des Intervalles dort angesetzt würde, wo die Ausdehnung die Hälfte der ganzen Ausdehnung zwischen Gefrier- und Siedepunkt erreicht hat. Ebenso sollte das erste Zehntel oder Hundertel der decimalen Unterabtheilung des ganzen Intervalls dem zehnten oder hunderten Theile dieser Ausdehnung entsprechen.

Allein der Umstand, dass das Wasser bei gewissen verschiedenen Temperaturen das gleiche Volumen besitzt, da es sich bei steigender Temperatur vom Gefrierpunkt an erst zusammenzieht und dann erst wieder ausdehnt, so dass also durch seine Ausdehnung die Temperatur nicht immer eindeutig bestimmt werden könnte, haben neben einigen anderen Rücksichten die Physiker genöthigt, zu einer andern Flüssigkeit zu greifen, zum Quecksilber. Es wäre nun allerdings consequenter, auch die fixen Punkte mittelst Gefrierpunkt und Siedepunkt des Quecksilbers zu normiren und ist dieser Vorschlag auch gemacht worden. Allein aus praktischen Rücksichten hat man es vorgezogen, die Bestimmung der Fundamentalpunkte mittelst des Wassers beizubehalten und nur die Eintheilung der Zwischengrade auf die Ausdehnung des Quecksilbers zu gründen. Man benutzt dabei jene Ausdehnung, welche das Quecksilber in gläsernen Gefässen zeigt, welche als sogenannte scheinbare Ausdehnung von der wahren Ausdehnung des Quecksilbers, wie wir hören werden, unterschieden wird. Auf diese Weise gelangt man zur Construction eines vorläufig giltigen Temperaturmessers, nämlich des gewöhnlichen Quecksilberthermometers, dessen Anfertigung wir nun näher beschreiben wollen.

Das Quecksilberthermometer. Fig. 1 (a. f. S.) stellt ein Quecksilberthermometer dar. An dem untern Ende einer engen Glasröhre befindet sich ein kugelförmiges oder cylindrisches Gefäss; dies Gefäss und ein Theil der Röhre ist mit Quecksilber gefüllt. Durch Erwärmung vermehrt sich das Volumen des Quecksilbers, es steigt in der Röhre; wenn die Kugel erkaltet, vermindert sich das Volumen des Quecksilbers wieder, der Gipfel der Quecksilbersäule in der Röhre sinkt. 2

Um ein solches Thermometer zu machen, wird an eine enge, ihrer ganzen Länge nach gleich weite Glasröhre ein Gefäss *t*, Fig. 2, und oben ein weiteres mit einem offenen Röhrchen endigendes Gefäss *h* angeblasen. Um den ganzen Apparat mit Quecksilber zu füllen, werden zunächst *h* und *t* über der Weingeistlampe erwärmt und dadurch die Luft, welche sie enthalten, ausgedehnt. Kehrt man nun die ganze Vorrichtung um, die Spitze von *h* in ein Gefäss mit Quecksilber tauchend, so wird beim Erkalten von *h* und *t* die in ihnen enthaltene Luft sich zusammenziehen und das Gefäss *h* wird sich zum Theil mit Quecksilber füllen. — Nun wird der Apparat wieder in aufrechte Stellung gebracht und *t* abermals erwärmt, um die in ihm noch enthaltene Luft theilweise auszutreiben, welche in Form von Bläschen durch das Quecksilber in *h* entweicht. Beim Erkalten füllt sich dann ein Theil des Gefässes *t* mit Quecksilber, welches aus *h* herabsteigt, um den Raum der ausgetriebenen Luft einzunehmen. Bei abermaliger Erwärmung des Gefässes *t* wird von Neuem ein Theil der eingeschlossenen Luft ausgetrieben, die Erwärmung wird aber jetzt so weit fortgesetzt, bis das Quecksilber in *t* ins Kochen kommt, und nun nehmen die mit Heftigkeit entweichenden Dämpfe des Quecksilbers die noch übrige Luft vollständig mit fort. Beim Erkalten verdichten sich die Dämpfe in *t*, und aus *h* sinkt das Quecksilber herab, um *t* vollständig auszufüllen.



Ist auf diese Weise das Gefäss *t* sammt der Röhre mit Quecksilber gefüllt und der Apparat vollständig erkaltet, so wird das überflüssige Quecksilber aus *h* ausgegossen und dann die Röhre dicht unter diesem Gefässe *h* vor der Glasbläserlampe zu einer feinen Spitze ausgezogen.

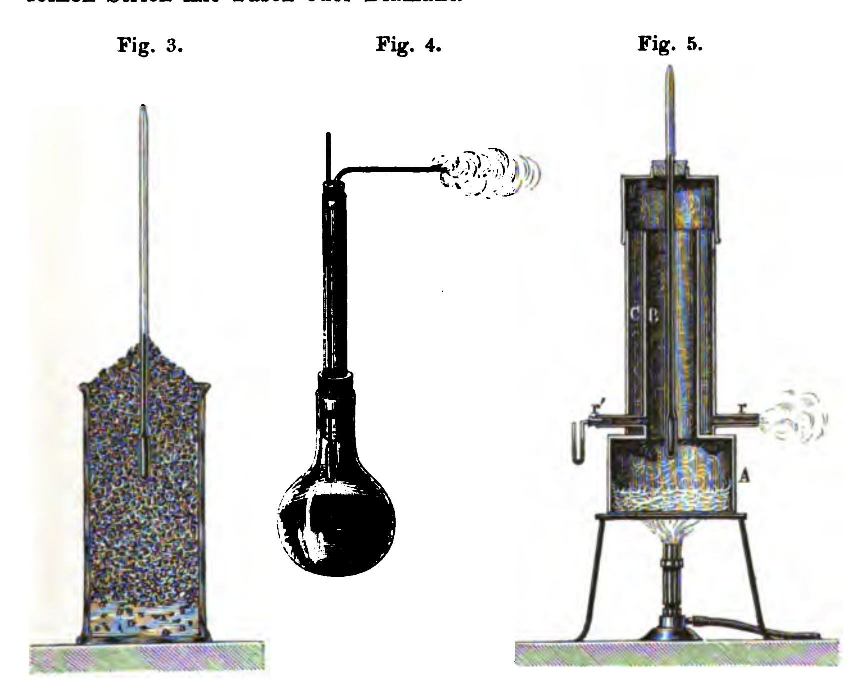
Ehe das Thermometer verschlossen wird, muss es regulirt werden, d. h. man erwärmt die Kugel noch etwas über die höchste Temperatur, welcher das Thermometer ausgesetzt werden soll, und schmilzt dann die Spitze der Röhre zu, während dieselbe vollständig mit Quecksilber gefüllt ist.

Nun werden die Fundamentalpunkte auf folgende Weise bestimmt. Um den Gefrierpunkt zu bestimmen, steckt man das Thermometer, so weit die Quecksilbersäule reicht, in reinen Schnee oder feingestossenes (besser an einem Reibeisen aufgeriebenes) reines Eis, welches

sich in einem Gefässe befindet, das hoch genug ist, um dem Schmelzwasser die Ansammlung zu gestatten, ohne dass das Thermometer davon erreicht wird, oder welches durch eine Seitenöffnung den Abfluss des Wassers ermöglicht (Fig. 3).

Wenn die Temperatur der Umgebung höher ist, als der Gefrierpunkt, so schmilzt das Eis und die Masse nimmt die unveränderliche Temperatur des Gefrierpunktes an. Man lässt das Thermometer 15 bis 30 Minuten in dem Eise und markirt dann seinen Stand durch einen feinen Strich mit Tusch oder Diamant.

Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.



Um den Siedepunkt zu bestimmen, bedient man sich eines der Apparate Fig. 4 oder Fig. 5. Letzterer Apparat, welcher vorzuziehen ist, besteht aus dem eigentlichen Siedegefäss A, der innern Dampfröhre B und dem äussern Mantel C. Der obere geschlossene Theil des letztern ist verschiebbar, um sich verschieden langen Thermometern anzupassen, welche durch einen Kork eingeführt und in solcher Höhe befestigt werden, dass das Gefäss einige Zoll über dem Wasserspiegel bleibt. Wie wir später näher erfahren werden, ist nämlich die Temperatur des Dampfes constanter als die des siedenden Wassers selbst.

Die Röhre r dient zur Abführung des Dampfes, die Röhre r' führt zu einem kleinen Manometer, an welchem man sich überzeugen kann, dass im Dampfraume kein erheblicher Ueberdruck herrscht. Nach etwa

30 Minuten Siedens notirt man den Stand des Quecksilbers und gleichzeitig den eines Barometers. Ist nämlich der Luftdruck nicht gerade gleich 760 mm, so muss noch eine Correctur angebracht werden, um den Normalsiedepunkt zu erhalten, wie wir später näher zeigen werden.

Hat man so die beiden Fundamentalpunkte am Instrumente angemerkt, so schreitet man an die Eintheilung. Dieselbe geschieht in 100 Theile beim Thermometer nach Celsius, in 80 Theile bei jenem nach Réaumur, in 180 Theile bei jenem nach Fahrenheit.

Beim 100theiligen Thermometer, welches entschieden das zweckmässigste und in neuerer Zeit wohl auch das verbreitetste ist, wird (seit 1750 nach dem Vorschlage des Stockholmer Akademikers Strömer) der Gefrierpunkt mit Null, der Siedepunkt mit 100 bezeichnet. Celsius, welcher 1742 die Eintheilung in 100 Theile empfahl, hatte umgekehrt vom Siedepunkte gegen den Gefrierpunkt gezählt. Wir werden uns in diesem Buche ausschliesslich der 100theiligen Scala bedienen.

Beim 80theiligen Thermometer nach Réaumur wird der Gefrierpunkt ebenfalls mit 0, der Siedepunkt mit 80 bezeichnet. Diese Scala ist in Deutschland leider noch immer neben der vorigen gebräuchlich. Es ist sehr wünschenswerth, dass dieselbe ausser Gebrauch komme.

Das 180 theilige Thermometer, welches Fahrenheit in Danzig um 1714 construirte, trägt beim Gefrierpunkt die Zahl 32, beim Siedepunkt die Zahl 212. Es ist jedoch zu bemerken, dass der Punkt 212 des Fahrenheit'schen Thermometers nur dann genau mit dem Punkt 100 unserer Scala übereinstimmt, wenn der Siedepunkt ebenfalls auf einen Normaldruck von 760 mm = 29·905 Zoll engl. bezogen wird und nicht etwa auf einen nach englischen Zollen abgerundeten Barometerstand, wie dies manchmal geschieht.

Fahrenheit's Thermometer hat keinen andern Vorzug als den des grössern Alters und etwa noch den, dass negative Zahlen seltener nöthig werden, da der Nullpunkt seiner Scala bei $-17^7/_9{}^0$ C. gelegen ist.

Diese Scala ist nur in England und den Vereinigten Staaten gebräuchlich. Es ist zu hoffen, dass sie, wenigstens in wissenschaftlichen Werken, allmälig durch die 100 theilige Scala verdrängt und dadurch die Einheitlichkeit des Temperaturmaasses für die ganze Welt hergestellt werde.

Nach diesen Angaben ergeben sich leicht folgende Umrechnungsgleichungen:

$$n^0\,(C) = \tfrac{4}{5}\,n^0\,(R) = \tfrac{9}{5}\,n^0 + 32^0\,(F)$$
$$n^0\,(R) = \tfrac{5}{4}\,n^0\,(C) = \tfrac{9}{4}\,n^0 + 32^0\,(F)$$
$$n^0\,(F) = \tfrac{5}{9}\,(n^0 - 32^0)\,(C) = \tfrac{4}{9}\,(n^0 - 32^0)\,(R).$$

Zur leichtern Vergleichung der verschiedenen Scalen mag die nachfolgende Tabelle dienen. Fig. 6 gewährt eine Uebersicht derselben.

Fig. 6.

Celsius.	Réaumur.	Fahrenheit.
— 20	— 16	— 4
— 10	— 8	+ 14
0	0	32
+ 10	+ 8	50
20	16	68
30	24	86
40	32	104
50	40	122
60	48	140
70	56	158
80	64	176
90	72	194
100	80	212

Um die Temperatur unter dem Gefrierpunkt und über dem Siedepunkt messen zu können, wird die Scala nach abwärts und aufwärts fortgesetzt. Man kann jedoch nicht weiter hinab als bis gegen — 35° C. gelangen, weil bei — 40° das Quecksilber gefriert. Für noch tiefere Temperaturen wendet man deshalb Weingeistthermometer an. Dagegen lässt sich aufwärts die Scala bis 350° C., dem Siedepunkt des Quecksilbers, fortsetzen. Dadurch, dass man den Raum über der Quecksilbersäule mit Stickstoffgas füllt, welches beim Steigen der letzteren comprimirt wird und durch seinen Druck den Siedepunkt des Quecksilbers erhöht, kann man selbst bis zu 448° (dem Siedepunkt des Schwefels) die Scala fortsetzen. Luft darf deshalb nicht eingeschlossen werden, weil ihr Sauerstoffgehalt zu einer Oxydation des Quecksilbers führen würde.

Die mit dem Quecksilberthermometer ausgeführten Temperaturbestimmungen sind aus später zu erörternden Gründen ausserhalb des Intervalls von 0 bis 100° von beträchtlicher Unsicherheit, welche mehrere Grade erreichen kann; aber auch innerhalb dieses Intervalls haften den Angaben dieses so unentbehrlichen Instrumentes eine ganze Reihe von Fehlerquellen an, welche zu vermeiden oder zu verbessern wir erst später Anleitung geben können.

3 **Der Ausdehnungscoëfficient.** Wenn ein fester Körper sich ausdehnt, so kann es sich entweder um die Vergrösserung seiner Längendimensionen, seine lineare Ausdehnung, oder um die Vergrösserung seines Rauminhaltes, seine cubische Ausdehnung, handeln. Betrachten wir zunächst die lineare Ausdehnung.

Die Zahl, welche angiebt, um den wie vielten Theil seiner bei 0° gemessenen Länge sich ein fester Körper ausdehnt, wenn er von 0° bis 100° erwärmt wird, wird der Ausdehnungscoëfficient dieses Körpers für das Intervall 0° — 100° genannt.

Wenn z. B. ein Eisenstab bei 0° die Länge von 2 Metern hat und auf 100° C. erwärmt sich um 0·0024 Meter ausdehnt, so ist der Ausdehnungscoëfficient des Eisens für 0° — 100° $= \frac{0 \cdot 0024}{2} = 0 \cdot 0012$.

Bezeichnen wir allgemein mit l die Länge eines Körpers bei 0°, mit λ die Verlängerung, welche er erleidet, wenn er von der Temperatur 0° auf die Temperatur 100° gebracht wird, mit ϱ seinen Ausdehnungscoëfficienten, so ist

$$\varrho = \frac{\lambda}{l_0}.$$

Würde nun bei allen Körpern die Ausdehnung nach der Länge stets der Ausdehnung des Quecksilbers, wie sich selbe im Thermometer darstellt, also der mittelst des Quecksilberthermometers bestimmten Temperatur proportional sein, so könnte man mittelst des Ausdehnungscoëfficienten ϱ, welcher für das Temperaturintervall 0 bis 100 abgeleitet ist, auch die Ausdehnung für andere Temperaturintervalle berechnen. Dies ist jedoch selten genau der Fall. Beträgt z. B. die am Quecksilberthermometer abgelesene Temperaturerhöhung von 0° an 50 Grade, so ist die Verlängerung des Stabes im Allgemeinen nicht genau die Hälfte jener Verlängerung für einen Anstieg der Temperatur auf 100°. In den meisten Fällen ist jedoch die Abweichung eine so geringe, dass sie für viele Zwecke vernachlässigt werden kann. Setzt man also die Verlängerungen den Temperaturerhöhungen proportional, so ist der auf eine Temperaturerhöhung von 1° bezogene Ausdehnungscoëfficient

$$= \frac{\varrho}{100} = \frac{\lambda}{100\, l_0}.$$

Für jeden Grad Temperaturerhöhung nimmt also ein Körper von der Länge 1 um $\frac{\varrho}{100}$ an Länge zu. Die Verlängerung beträgt dann für einen Körper von der Länge l_0 bei einer Temperaturerhöhung um t Grade:

$$\frac{\varrho}{100}\, l_0\, t.$$

Die ganze Länge dieses Stabes bei $t^0 = l_t$ wird demnach sein:

$$l_t = l_0 + \frac{\varrho}{100} l_0 t = l_0 \left(1 + \frac{\varrho}{100} t\right) \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

Daraus folgt:

$$l_0 = \frac{l_t}{1 + \frac{\varrho}{100} t},$$

wofür man, so lange $\frac{\varrho}{100} t$ sehr klein ist, mit grosser Annäherung setzen kann:

$$l_0 = l_t \left(1 - \frac{\varrho}{100} t\right) \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

Ist eine Länge $l_{t'}$ bei der Temperatur t' aus der Länge l_t bei t^0 zu berechnen, so giebt die genaue Rechnung:

$$l_{t'} = \frac{l_t}{1 + \frac{\varrho}{100} t} \left(1 + \frac{\varrho}{100} t'\right),$$

wofür wir annähernd zunächst setzen können:

$$l_{t'} = l_t \left(1 - \frac{\varrho}{100} t\right)\left(1 + \frac{\varrho}{100} t'\right).$$

Ist nun auch $\frac{\varrho}{100} t'$ sehr klein, so ist es um so mehr das Product $\left(\frac{\varrho}{100}\right)^2 t t'$ und wir erhalten den noch einfacheren Näherungswerth:

$$l_{t'} = l_t \left[1 + \frac{\varrho}{100} (t' - t)\right] \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

Beispiel zu 1): Ein Eisenstab ist bei 0^0 2·5 m lang, sein Ausdehnungscoëfficient ist $\varrho = 0{\cdot}0012$, wie lang ist dieser Stab bei 15^0?

Antwort: $l_{15} = 2{\cdot}5 \,(1 + 0{\cdot}000012 \times 15) = 2{\cdot}50045$ m.

Beispiel zu 2): Eine Messingstange ist bei 20^0 2 m lang, ihr Ausdehnungscoëfficient ist $\varrho = 0{\cdot}0019$, wie lang ist sie bei 0^0?

Antwort: $l_0 = 2\,(1 - 0{\cdot}000019 \times 20) = 1{\cdot}99924$ m.

Beispiel zu 3): Wie lang ist obige Messingstange bei 100^0?

Antwort: $l_{100} = l_{20}\,[1 + 0{\cdot}000019\,(100 - 20)] = 2{\cdot}00304$ m.

In manchen Lehrbüchern wird die Grösse $\frac{\varrho}{100}$ als Ausdehnungscoëfficient für 1^0 bezeichnet. Es ist dies insofern nicht zweckmässig, als dabei stillschweigend die im Allgemeinen nicht genau richtige Annahme der Proportionalität zwischen Ausdehnung und Temperaturerhöhung gemacht wird. Der wirkliche Ausdehnungscoëfficient für 1^0 oder über-

haupt für ein anderes Intervall als von 0 bis 100° sollte eben aus einer directen Messung der Ausdehnung für dieses Intervall abgeleitet werden. Dabei zeigt sich aber, dass z. B. die Ausdehnung für das Intervall 0° bis 1° nicht gleich derjenigen für 50° bis 51° oder 99° bis 100° sei, dass also überhaupt das Verhältniss zwischen Ausdehnung und Temperaturerhöhung kein ganz constantes sei.

Will man diese Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten zum Ausdruck bringen, so verfährt man am besten in der Weise, dass man die Länge bei t^0 durch eine Gleichung von der Form:

$$l_t = l_0 [1 + \alpha t + \beta t^2] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4)$$

darstellt. Wir wollen diese Gleichung die Ausdehnungsgleichung nennen. Setzt man in ihr die Constante $\beta = 0$, so stellt

$$l_t = l_0 [1 + \alpha t]$$

den früher betrachteten Fall 1), dass die Ausdehnung der Temperaturerhöhung proportional sei, vor, und α bedeutet dann den constanten Ausdehnungscoefficienten für 1°, den wir früher mit $\frac{\varrho}{100}$ bezeichnet haben. Ist β nicht gleich 0, so ist $l_0 . \beta . t^2$ die Abweichung der Länge von dem Proportionalitätsgesetz. Dieselbe kann positiv oder negativ sein.

Trägt man die Temperaturen als Abscissenwerthe, die zugehörigen Längen als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinatensystems auf, so erhält man die Ausdehnungscurve. Sie ist im Falle 1) eine schiefe gerade Linie, im Falle 4) ein Stück einer Parabel, deren Axe parallel der Ordinatenaxe steht.

In complicirteren Fällen genügt selbst die Gleichung 4) nicht mehr, man muss dann noch mehr Glieder von der Form $\gamma t^3 + \delta t^4 + \ldots$ dazunehmen, oder eine ganz andere Gleichung aufsuchen.

4 **Definition und graphische Darstellung des mittleren und des wahren Ausdehnungscoëfficienten.** Ist die Ausdehnung eines Körpers seiner Temperaturerhöhung proportional, so ist auch sein Ausdehnungscoëfficient für jeden Grad Temperaturerhöhung gleich dem 100sten Theil des Ausdehnungscoëfficienten für 0° bis 100°. Hat also dieser Körper bei irgend einer Temperatur t die Länge l_t, bei irgend einer anderen Temperatur t' die Länge $l_{t'}$ so gilt stets, wenn die Länge bei $0^0 = l_0$ gesetzt wird:

$$l_t = l_0 (1 + \alpha t)$$
$$l_{t'} = l_0 (1 + \alpha t'),$$

woraus folgt:

$$\frac{l_{t'} - l_t}{l_0 (t' - t)} = \alpha$$

gleich dem Ausdehnungscoëfficienten für 1°. Man erhält also stets denselben

Ausdehnungscoëfficienten für 1°, mögen die Temperaturen t und t' wie immer gewählt werden.

Anders verhält sich dies, wenn die Ausdehnung nicht proportional der Temperaturänderung, sondern nach einem anderen Gesetze erfolgt.

Es sei dieses Gesetz durch die Gleichung

$$l_t = l_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 \ldots .)$$

gegeben; es gilt dann auch

$$l_{t'} = l_0 (1 + \alpha t' + \beta t'^2 + \gamma t'^3 \ldots .),$$

wobei t und t' wieder zwei beliebige Temperaturen sind. Suchen wir wiederum das Verhältniss zwischen der Ausdehnung der Längeneinheit bei der Erwärmung von t auf t', welche durch $\frac{l_{t'} - l_t}{l_0}$ ausgedrückt ist, einerseits und der stattgehabten Erhöhung $t' - t$ andererseits.

Wir erhalten:

$$\frac{l_{t'} - l_t}{l_0 (t' - t)} = \alpha + \beta (t' + t) + \gamma (t'^2 + t' t + t^2) + \ldots . = \alpha_{t - t'} \quad . \quad . \quad 1),$$

diese Grösse (lies $\alpha_{t \text{ bis } t'}$) nennt man den mittleren Ausdehnungscoëfficienten (per 1°) für das Intervall t bis t'. Derselbe ist, wie man sieht, nicht constant, sondern von t und von t' abhängig.

Jetzt denken wir uns das Temperaturintervall $t' - t$ immer kleiner werdend, indem wir z. B. t constant beibehalten, hingegen t' immer niedriger wählen, so dass es dem t immer näher kommt. Unter diesen Umständen nähert sich der mittlere Ausdehnungscoëfficient $\frac{l_{t'} - l_t}{l_0 (t' - t)}$ immer mehr einem Grenzwerthe, welchen wir aus der rechten Seite der letzten Gleichung dadurch erhalten können, indem wir t' in t verwandeln. Wir finden diesen Grenzwerth:

$$= \alpha + 2 \beta t + 3 \gamma t^2 + \ldots . = \alpha_t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

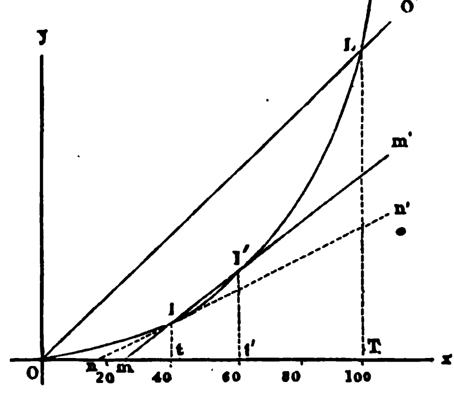
Diese Grösse nennt man den wahren Ausdehnungscoëfficienten für die Temperatur t, eine nicht glücklich gewählte Bezeichnung, welche besonders mit Rücksicht auf den später zu erwähnenden scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten leicht missverstanden werden könnte. Uns schiene die Bezeichnung momentaner Ausdehnungscoëfficient besser zutreffend, da sie ausdrücken würde, dass bei steigender Temperatur, wozu Zeit erforderlich ist, dieser Ausdehnungscoëfficient nur momentan giltig bleibt.

Die Bedeutung des mittleren und des wahren Ausdehnungscoëfficienten mag durch folgende graphische Darstellung an Klarheit gewinnen.

Fig. 7 (a. f. S.) stelle ein rechtwinkliges Coordinatensystem mit einer Ausdehnungscurve $Oll'L$ vor, deren Abscissen die Temperaturen, deren Ordinaten die Zunahmen der Längeneinheit darstellen.

Die Ordinate für $t = 100^0$, nämlich LT, stellt dann den Ausdehnungscoëfficienten für $0^0 - 100^0$ vor, den man ableiten kann, ohne ein Thermometer zu benutzen, indem man die Länge des Körpers im Eise und Dampfe bestimmt.

Fig. 7.



$\frac{LT}{OT}$ oder $\frac{LT}{100}$ stellt dann den **mittleren** Ausdehnungscoëfficienten per Grad für das Intervall von 0 bis 100 vor. Derselbe ist offenbar gleich *tang* LOT.

Ebenso ist der **mittlere** Ausdehnungscoëfficient (per Grad) für das Intervall t bis t' gegeben durch

$$\frac{\overline{l't'} - \overline{lt}}{\overline{tt'}} = tang\ m'm\ x.$$

Endlich ist der **wahre** Ausdehnungscoëfficient für die Temperatur t dargestellt durch *tang* $n'n\ x$, d. i. die trigonometrische Tangente des Neigungswinkels der Berührungslinie in l gegen die Abscissenaxe.

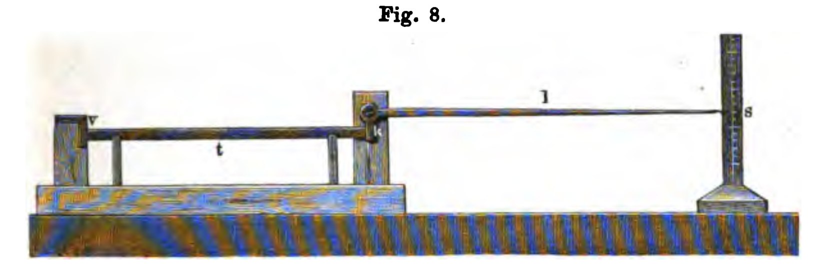
In praktischer Hinsicht ist es auch zulässig, zu sagen, der wahre Ausdehnungscoëfficient bei 40^0 sei die Ausdehnung der Längeneinheit beim Erwärmen von 40^0 auf 41^0, obwohl in Wirklichkeit schon innerhalb Eines Grades der Coëfficient sich ändert. Diese Aenderung ist aber meistens ganz verschwindend klein.

5 **Messung der linearen Ausdehnung.** Weil die Ausdehnung fester Körper durch die Wärme sehr gering ist, so muss man auf Mittel sinnen, durch welche sie dem Auge vergrössert wird. Dies geschieht z. B. beim **Hebelpyrometer**, Fig. 8. Die Stange t, deren Ausdehnung man beobachten will, steht mit ihrem einen Ende bei v gegen eine feste Widerlage an; das andere Ende des Stabes aber stösst gegen den kürzeren Arm k eines Winkelhebels an, dessen längerer Arm l auf eine Scala bei s zeigt. Wenn die Stange t, welche auf zwei passend angebrachten Stützen frei aufliegt, erwärmt wird, so sieht man das Ende des langen Hebels l an der Scala s in die Höhe gehen.

Wenn es sich nur darum handelt, die Ausdehnung fester Körper durch die Wärme **sichtbar** zu machen, so kann die Erwärmung der Stange t durch untergesetzte Gas- oder Weingeistlampen bewerkstelligt

werden. Wird dagegen die Messung der Ausdehnung für eine bestimmte Temperaturerhöhung beabsichtigt, so muss der Apparat so eingerichtet sein, dass sich der Stab in einem mit Wasser oder Oel gefüllten

Fig. 8.



Troge befindet, dessen Temperatur auf einen mit dem Thermometer zu bestimmenden Grad erhöht wird.

Der Weg, welchen das freie Ende des Hebels l zurücklegt, wenn die Temperatur der Stange t um eine bestimmte Anzahl von Graden erhöht wird, ist um so grösser, je länger l im Vergleich zu k ist. Um aber den Hebelarm l recht lang machen zu können, müsste man ihn aus einer

Fig. 9.

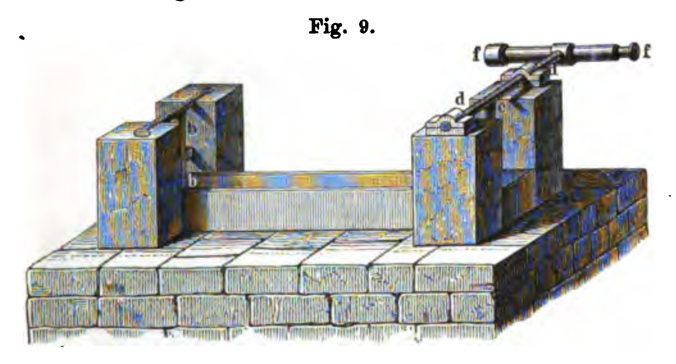
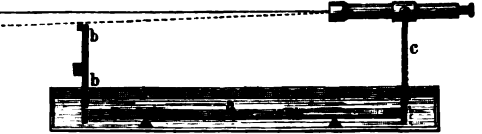


Fig. 10.



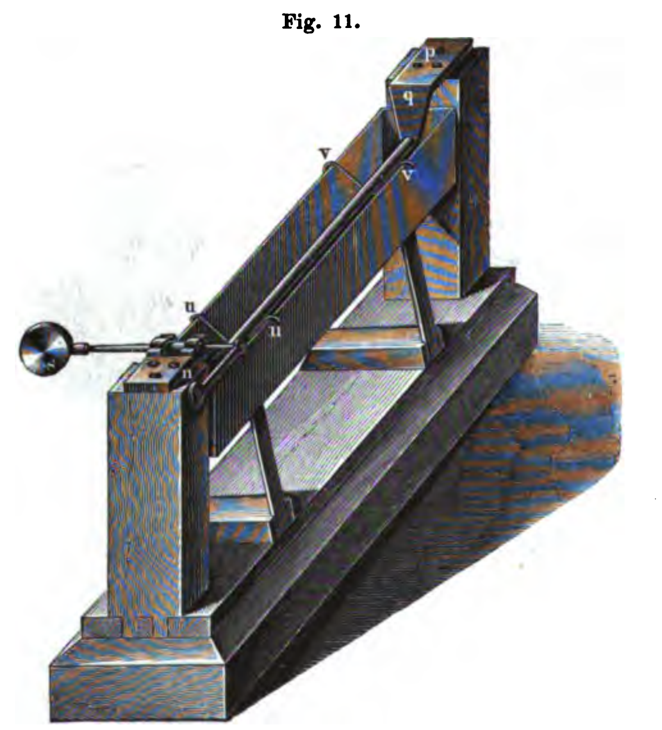
Substanz von geringem specifischen Gewicht verfertigen. Lavoisier und Laplace haben den materiellen Hebel l durch die gewichtlose Visirlinie eines Fernrohrs ersetzt, wie durch Fig. 9 und Fig. 10 erläutert wird.

Eine aus dem zu prüfenden Material verfertigte Stange a, Fig. 10, lag horizontal auf zwei Querstäben, über welche sie frei hingleiten konnte.

Als Widerhalt für das eine Ende dieses Stabes diente ein verticaler Stab *b*, der an einem horizontalen eisernen Querstabe hing. Die Enden dieses Querstabes waren in zwei grosse eingemauerte massive Pfeiler von Stein eingekittet. Das andere Ende des Stabes *a* war in unmittelbarer Berührung mit einem ähnlichen Stabe *c*, der um eine horizontale Axe *d*, Fig. 9, leicht drehbar war. An derselben Axe war ein auf eine weit entfernte Scala gerichtetes Fernrohr *f* befestigt. Hier ist der Stab *c* der kürzere, die nach der Scala gerichtete Visirlinie aber der längere Hebelarm. Wenn durch die Ausdehnung der Stange *a* das untere Ende der Stange *c* auch nur unbedeutend verrückt wird, so wird dadurch die Visirlinie des Fernrohrs gedreht, und man kann die kleinste Drehung auf der entfernten Scala ablesen. Eine Verrückung der Axe *d* und der festen Widerlage ist hier ganz unmöglich.

Zwischen den vier Pfeilern, Fig. 9, befindet sich ein Kasten von Kupferblech, der mit Wasser oder mit Oel gefüllt wird, in welches der

Fig. 11.

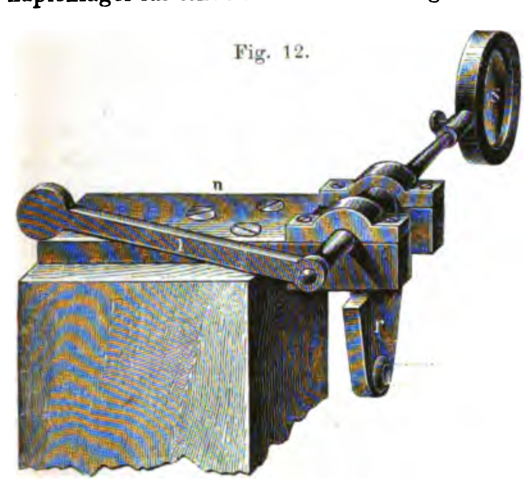


zu untersuchende Stab eingetaucht ist. Diese Flüssigkeit kann dann einmal auf den Schmelzpunkt des Eises erkaltet und dann wieder zu einer Temperatur erwärmt werden, welche genau bestimmbar ist.

Mit dem besten Erfolge hat J. Müller die Poggendorff'sche Spiegelvorrichtung zur Messung der Längenausdehnung fester Körper

benutzt. Der Apparat, den er zu diesem Zwecke construirte, ist in Fig. 11 dargestellt. In einem starken Brett von Tannenholz sind zwei Pfeiler von Eichenholz befestigt, welche einen quadratischen Querschnitt von 6 Centimeter Seite haben und welche 88 Centimeter (im Lichten) von einander abstehen. Auf dem einen dieser Pfeiler ist die starke eiserne Platte p aufgeschraubt, welche mit einem rechtwinklig herabgebogenen Ansatz q versehen ist. Auf dem anderen Pfeiler ist eine eiserne Platte n aufgeschraubt, an deren hervorragenden Theil die Zapfenlager für eine horizontale Axe angebracht sind, welche einerseits den Spiegel s, andererseits den Hebelarm l trägt, und von welcher, wie man in Fig. 12 deutlicher sieht, der fest mit der Umdrehungsaxe verbundene eiserne Hebel r herabhängt. Sowohl q als r sind unten mit einer ein Kugelstück bildenden Hervorragung versehen; zwischen diesen beiden Warzen liegt der zu untersuchende Stab und zwar ist durch das Gewicht des eisernen Hebels l dafür gesorgt, dass der Stab an beiden Enden genau in Berührung mit den Warzen ist.

Fig. 12.



Die eisernen Platten q und r ragen von oben her in einen Trog von Weissblech hinab, auf dessen Rand die gabelförmigen Drahtstücke uu und vv aufliegen, welche den zu untersuchenden Stab tragen.

Dem Spiegel s gegenüber ist eine in Millimeter getheilte Scala (siehe II. Band 1. Abth. S. 43) in verticaler Stellung angebracht und das Spiegelbild dieser Scala wird mittelst eines Fernrohrs in der bekannten Weise beobachtet. Bezeichnen wir mit

l die Länge des zu untersuchenden Stabes bei 0^0,
d den Abstand der Scala vom Spiegel,
λ den Abstand des Mittelpunktes der Warze auf dem Hebel r von der Drehungsaxe desselben,
n die Differenz der in Millimeter ausgedrückten Scalenablesungen bei 0^0 und bei 100^0,

so ist der Ausdehnungscoëfficient (auf eine Temperaturerhöhung von 100^0 bezogen)

$$\alpha = \frac{n\lambda}{2 \, . \, l \, . \, d} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Bei dem angewandten Apparate war

$$\lambda = 45 \text{ Millimeter}$$
$$l = 827 \quad „$$

und die Aufstellung war so gemacht, dass

$$d = 1533 \text{ Millimeter.}$$

Der Versuch wurde nun in folgender Weise angestellt: In den Trog wurde, nachdem der zu untersuchende Stab in gehöriger Weise in den Apparat eingelegt war, möglichst heisses Wasser vorsichtig eingegossen, und nach einiger Zeit, wenn man annehmen konnte, dass der Stab die Temperatur des Wassers angenommen habe, die Scala durch das Fernrohr beobachtet. Es wurde alsdann der Stand eines in die Mitte des Troges eingetauchten Thermometers für die Momente notirt, in welchen das Fadenkreuz zunächst gerade auf einem Haupttheilstrich der Scala einstand. Als ein Stab von gewalztem Eisen in den Apparat eingelegt war, ergab die erste sichere Ablesung einen Thermometerstand von 75·1°, als das Fadenkreuz bei 16·5 der Scala stand. Nach einer allmäligen Erkaltung bis auf 10·4° stand das Fadenkreuz beim Theilstrich 21 der Scala.

Für eine Temperaturerniedrigung von 75·1 — 10·4 = 64·7 Grad durchlief also das Fadenkreuz auf der Scala einen Weg von 210 — 165 = 45 Millimeter. Einer Temperaturdifferenz von 100° entspricht also in unserem Fall (gleichförmige Ausdehnung des Metallstabes vorausgesetzt) eine Scalenlänge von 69·9 Millimeter oder mit anderen Worten für unseren Fall ist $n = 69{\cdot}9$. Setzen wir nun in Gleichung 1) für n, λ, d und l die besprochenen Zahlenwerthe, so ergiebt sich als Ausdehnungscoëfficient des Stabeisens der Werth

$$\alpha = 0{\cdot}00123,$$

ein Werth, der mit den in den folgenden Tabellen angeführten sehr gut übereinstimmt.

Um möglichst genaue Resultate zu erzielen, müssten aber bei der besprochenen Beobachtungsmethode doch noch einige Vorsichtsmaassregeln befolgt werden. Nach dem Eingiessen des heissen Wassers in den Trog sinkt nämlich anfangs die Temperatur so rasch, dass die Ablesungen bei höheren Temperaturen kaum brauchbar sind. Man müsste deshalb durch untergestellte Gas- oder Weingeistlampen die Temperatur des Wassers eine Zeitlang in der Nähe des Siedepunktes constant erhalten und dann die Erniedrigung der Temperatur bis auf ungefähr 55° durch allmälige Verkleinerung der Flammen erzielen. Ist endlich die Temperatur des Wassers nahezu bis auf die Temperatur der umgebenden Luft gesunken, so kann man eine weitere Erkältung durch vorsichtig eingeworfenes fein gestossenes Eis bewirken.

Es versteht sich von selbst, dass das Wasser durch eine Holzschaufel, welche jedoch den Stab nicht berühren darf, in Bewegung erhalten

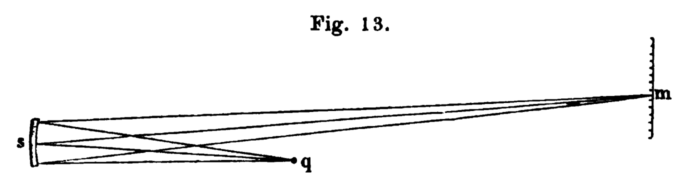
wird, damit die Temperatur desselben in allen Theilen des Troges möglichst nahe dieselbe sei.

Statt eines Thermometers in der Mitte des Troges ist es zweckmässiger, noch zwei weitere Thermometer an den beiden Enden des Troges anzubringen, aus deren Ablesungen das Mittel genommen wird.

Wollte man Bestimmungen für Temperaturen bis zu 200 und 300 Graden machen, so müsste man Oel an die Stelle des Wassers setzen und die Lampen entsprechend vergrössern.

Um den Apparat Fig. 11 auch zu Vorlesungsversuchen zu benutzen, muss man an die Stelle der subjectiven Beobachtung durch das Fernrohr eine objective Projection der vom Spiegel reflectirten Strahlen in Anwendung bringen, welche sich am einfachsten ausführen lässt, wenn man an die Stelle des ebenen Planspiegels *s* einen Hohlspiegel von 0·8 bis 1 Meter Brennweite und 6 bis 8 Centimeter Durchmesser setzt. Als Lichtquelle dient eine Argand'sche Lampe, vor welcher ein Schirm mit einem horizontalen 2 Centimeter langen, 1 bis 2 Millimeter weiten Spalt angebracht ist. Befindet sich der Spalt *q*, Fig. 13, an einer Stelle, welche zwischen der einfachen und doppelten Brennweite des Hohl-

Fig. 13.



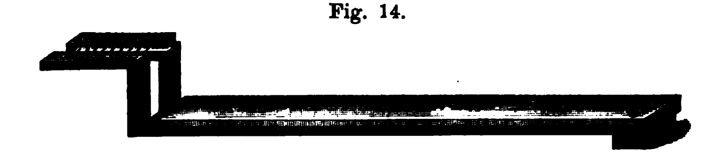
spiegels *s* liegt, so kann man das Bild *m* des Spaltes auf einem in entsprechender Entfernung jenseits der doppelten Brennweite aufgestellten verticalen Maassstab auffangen. Sobald nun der Spiegel *s* nach der einen oder andern Seite gedreht wird, geht das Bild *m* des Spaltes, für das ganze Auditorium sichtbar, an dem Maassstabe *r r* hinauf oder herunter. Beträgt z. B. die Brennweite des Hohlspiegels 0·8 m und ist $sq = 1{\cdot}1$ m, so ist $sm = 3{\cdot}5$ m.

Feiner ausgeführte und empfindlichere Apparate nach ähnlichem Principe haben Director Schellen in Köln und neuestens Paul Glatzel (Neue Versuche über die Ausdehnung der Körper durch die Wärme. Annal. der Phys. u. Chem. Bd. 149, S. 497) beschrieben.

Dulong und Petit haben ein anderes Verfahren angewendet, die Ausdehnung fester Körper zu bestimmen, welches auf der Differenz zwischen der scheinbaren und absoluten Ausdehnung des Quecksilbers, wovon später noch die Rede sein wird, beruht. Nachdem auf diese Weise die Ausdehnung des Glases und des Eisens bestimmt war, bedienten sie sich, um die Ausdehnung anderer festen Körper zu finden, des von Borda bei Gelegenheit seiner Gradmessung ersonnenen Pyrometers. Dieses Pyrometer ist Fig. 14 (a. f. S.) dargestellt. Es besteht aus zwei aus

verschiedenen Metallen gebildeten Stäben, welche ihrer Länge nach auf einander gelegt und an dem einen Ende fest verbunden sind. Am an-

Fig. 14.



dern Ende trägt jeder Metallstab ein Messingstück, welches zuerst vertical aufsteigt und dann horizontal umgebogen ist. Die horizontalen Arme dieser Ansatzstücke können frei an einander hergleiten, wenn die Metallstäbe sich ungleich ausdehnen; da sie aber an der Linie, mit welcher sie zusammenstossen, eingetheilt sind, und zwar so, dass die Theilung des einen Stabes einen Nonius für den anderen bildet, dass also etwa 19 Thl. der einen Theilung gleich 20 Abtheilungen der andern sind, so kann man mit Hülfe dieses Nonius sehr genau die Differenz der Ausdehnung der beiden Metallstäbe ablesen. Wenn nun die Ausdehnung des einen bekannt ist, so kann man leicht mit Hülfe der eben beobachteten Differenz die Ausdehnung des andern bestimmen. Die Stäbe, welche Dulong und Petit anwendeten, waren 12 Decimeter lang, 25 Millimeter breit und vier Millimeter dick.

Wir geben im Nachstehenden einige Tabellen über die besten Bestimmungen über die Ausdehnung fester Körper:

Tabelle der linearen Ausdehnung fester Körper.

Namen der Körper.	Temperatur-Intervall.	Ausdehnung in Decimalbrüchen.	Ausdehnung in gewöhnl. Brüchen.
Nach Lavoisier und Laplace:			
Englisches Flintglas	0 bis 100°	0·00081166	1/1248
Platin (nach Borda)	"	0·00085655	1/1167
Französisches bleihaltiges Glas	"	0·00087199	1/1147
Bleifreie Glasröhren	"	0·00087572	1/1142
" "	"	0·00091750	1/1090
Glas von St. Gobain	"	0·00089089	1/1122
Stahl (nicht gehärtet)	"	0·00107880	1/927
" "	"	0·00107960	1/926
Stahl (gehärtet, bis 65° angelassen)	"	0·00123956	1/807
Weiches Eisen, geschmiedet	"	0·00122045	1/819
Stabeisen	"	0·00123504	1/812
Gold	"	0·00146606	1/682
"	"	0·00156155	1/645
Kupfer	"	0·00171220	1/584
"	"	0·00172240	1/581
Messing	"	0·00186760	1/535
"	"	0·00188970	1/529
Silber	"	0·00190868	1/524
"	"	0·00190974	1/524
Zinn	"	0·00193765	1/516
"	"	0·00217298	1/462
Blei	"	0·00284836	1/351
Nach Roy:			
Glas in Röhren	0 bis 100°	0·00077550	1/1288
Glas, solider Stab	"	0·00080833	1/1237
Eisen, gegossenes Prisma	"	0·0011100	1/901
Stahl	"	0·00114450	1/874
Messing von Hamburg	"	0·00185550	1/539
Messing, englisches		0·00189296	1/528

Namen der Körper.	Temperatur-Intervall.	Ausdehnung	
		in Decimalbrüchen.	in gewöhnl. Brüchen.
Nach Smeaton:			
Weisses Glas (Barometerröhren)	0 bis 100°	0·00083333	$^1/_{1175}$
Antimon	"	0·0010833	$^1/_{923}$
Stahl	"	0·00115000	$^1/_{870}$
Gehärteter Stahl	"	0·00122500	$^1/_{816}$
Eisen	"	0·00125833	$^1/_{795}$
Wismuth	"	0·00139167	$^1/_{719}$
Kupfer, gehämmert	"	0·00170000	$^1/_{588}$
Kupfer, 8 Theile mit 1 Theil Zinn	"	0·00181667	$^1/_{550}$
Messing, gegossen	"	0·00187500	$^1/_{533}$
Messingdraht	"	0·00193333	$^1/_{517}$
Spiegelmetall zu Teleskopen	"	0·00193333	$^1/_{517}$
Loth (2 Thle. Kupfer, 1 Thl. Zink)	"	0·00205333	$^1/_{486}$
Reines Zinn	"	0·00228833	$^1/_{438}$
Weiss-Loth (1 Thl. Zinn, 2 Thle. Blei)	"	0·00250533	$^1/_{399}$
Blei	"	0·00286667	$^1/_{349}$
Zink	"	0·00294167	$^1/_{340}$
Nach Troughton:			
Platin	0 bis 100	0·00099180	$^1/_{1008}$
Stahl	"	0·00118900	$^1/_{840}$
Eisen (im Drahtzug gezogen)	"	0·00144010	$^4/_{694}$
Kupfer	"	0·00191880	$^1/_{521}$
Silber	"	0·00208260	$^1/_{480}$
Nach Dulong und Petit:			
Platin	0 bis 100°	0·00088420	$^1/_{1131}$
	0 bis 300°	0·00275482	$^1/_{363}$
Glas	0 bis 100°	0·00086133	$^1/_{1161}$
	0 bis 200°	0·00184502	$^1/_{454}$
	0 bis 300°	0·00303252	$^1/_{329}$
Eisen	0 bis 100°	0·00118210	$^1/_{546}$
	0 bis 300°	0·00440528	$^1/_{227}$
Kupfer	0 bis 100°	0·00171820	$^1/_{582}$
	0 bis 300°	0·00564972	$^1/_{177}$

Nach **Fizeau** (1869):

Namen der Körper.	Ausdehnungs-coëff. für 1°, giltig für das Intervall 40° — 41°.	Zunahme dieses Coëfficienten für je 1° in Einheiten der 8. Decimale.	Ausdehnungscoëff. für das Intervall 0° — 100°.
Diamant	0·00000118	1·44	0·000132
Gasretortenkohle	0·00000540	1·10	0·000551
Graphit von Batongol	0·00000786	1·01	0·000796
Anthracit von Pennsylvanien . .	0·00002078	— 8·15	0·001996
Steinkohle von Charleroy	0·00002782	2·95	0·002811
Silicium, geschmolzen	0·00000763	1·69	0·000780
Schwefel aus Sicilien	0·00006413	33·48	0·006748
Selen, geschmolzen	0·00003680	11·15	0·003792
Tellur, „	0·00001675	5·75	0·001732
Arsen, sublimirt	0·00000559	4·32	0·000602
Osmium, halb geschmolzen . . .	0·00000657	2·18	0·000679
Ruthenium, „ porös . .	0·00000963	2·81	0·000991
Palladium, geschmiedet, angelassen	0·00001176	1·32	0·001189
Rhodium, halb geschmolzen . . .	0·00000850	0·81	0·000858
Iridium, geschmolzen	0 00000700	0·79	0·000708
Platin, „	0·00000899	0·78	0·000907
Platin mit $^1/_{10}$ Iridium	0·00000884	0·76	0·000892
Gold, geschmolzen	0·00001443	0·83	0·001451
Silber, „	0·00001921	1·47	0·001936
Kupfer, „	0·00001678	2·05	0·001698
Messing (71·5 Cu, 27·7 Zn, 0·3 Sn, 0·5 Pb)	0·00001859	1·96	0·001879
Bronce (86·3 Cu, 9·7 Sn, 4·0 Zn) .	0·00001782	2·04	0·001802
Nickel, durch H reducirt und comprimirt	0·00001279	0·71	0·001286
Kobalt, durch H reducirt und comprimirt	0·00001236	0·80	0·001244

Nach Fizeau (1869). (Fortsetzung v. v. S.):

Namen der Körper.	Ausdehnungs-coëff. für 1°, giltig für das Intervall 40° — 41°.	Zunahme dieses Coëfficienten für je 1° in Einheiten der 8. Decimale.	Ausdehnungscoëff. für das Intervall 0° — 100°.
Eisen, durch H reducirt und comprimirt	0·00001188	2·05	0·001208
Stabeisen, weiches	0·00001210	1·85	0·001228
Gusseisen, graues	0·00001061	1·37	0·001075
Wismuth, krystall., in der Axenrichtung	0·00001621	2·09	0·001642
Antimon, krystall., in der Axenrichtung	0·00001692	— 0·94	0·001683
Zinn, comprim. Pulver	0·00002234	3·51	0·002269
Indium, geschmolzen	0·00004170	42·38	0·004594
Blei, „	0·00002924	2·39	0·002948
Thallium, „	0·00003021	11·41	0·003135
Zink, destillirt, comprim. Pulver	0·00002918	— 1·27	0·002905
Cadmium, „ „ „	0·00003069	3·26	0·003102
Aluminium, geschmolzen	0·00002313	2·29	0·002336
Magnesium, „	0·00002694	6·84	0·002762
Chlorkalium	0·00003803		
Chlornatrium	0·00004039		
Chlorammonium	0·00006255		
Chlorsilber	0·00003294		
Bromkalium	0·00004201		
Bromsilber	0·00003469		
Jodkalium	0·00004265		
Jodsilber (geschmolzen) *)	— 0·00000139		
Jodquecksilber	0·00002388		
Jodblei	0·00003360		
Jodcadmium	0·00002916		

*) Das Jodsilber zieht sich bei Temperatursteigerung zusammen.

Matthiessen:

$l_t = l_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$; durch Wägungen unter Wasser abgeleitet:

Namen der Körper.	α	β
Cadmium	0·00002693	0·0000000466
Zink	0·00002741	0·0000000233
Blei	0·00002726	0·0000000074
Zinn	0·00002033	0·0000000263
Silber	0·00001809	0·0000000135
Kupfer	0·00001481	0·0000000185
Gold	0·00001358	0·0000000112
Wismuth	0·00001167	0·0000000149
Palladium	0·00001011	0·0000000093
Antimon	0·00000923	0·0000000132
Platin	0·00000851	0·0000000035
Legirungen nach Aequivalenten:		
$Sn_4 Pb$	0·00006200	0·0000000988
$Pb_4 Sn$	0·00008087	0·0000000332
$Cd Pb$	0·00009005	0·0000000133
$Sn_4 Zn$	0·00006377	0·0000000807
$Sn_6 Zn$	0·00006236	0·0000000822
$Bi Sn_2$	0·00004997	0·0000000101
$Bi Pb_2$	0·00008462	0·0000000159
$Au Sn_2$	0·00003944	0·0000000289
$Ag_4 Au$	0·00005166	0·0000000000
$Ag Au$	0·00004916	0·0000000000
$Ag Au_4$	0·00003115	0·0000001185

Paul Glatzel (1876):

Namen der Körper.	Intervall 0 bis 100°.
Ahorn längs der Fasern, getrocknet	0·000502
Weissbuche	0·000604
Polysander	0·000608
Fichte	0·000608
Buchsbaum	0·000623
Rüster	0·000635
Erle	0·000699
Rothbuche	0·000716
Birnbaum	0·000721
Eiche	0·000746
Pappel	0·000761
Mahagoni	0·000784
Esche	0·000951
Ebenholz	0·000970

F. Kohlrausch:

Namen der Körper.	Intervall.	Ausdehnungscoëff. für 1°.
Hartgummi	16°7 — 25°3	0·0000770
„	25·3 — 35·4	0·0000842
„	bei *t* Graden	0·000061 + 0·00000076 *t*

6 **Die cubische Ausdehnung** ist die Vergrösserung, welche das Volumen eines Körpers durch die Temperaturerhöhung erleidet. Auch hier wird das Volumen des Körpers bei 0° zum Ausgangspunkte genommen, und unter dem cubischen Ausdehnungscoëfficienten versteht man die Zahl, welche angiebt, um den wievielsten Theil seines ursprünglichen Volumens bei 0° sich ein Körper ausdehnt, wenn man ihn um die Einheit der Temperatur erwärmt. Bei Flüssigkeiten meint man immer den cubischen Ausdehnungscoëfficienten. Wenn man also sagt, der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers bezogen auf das Intervall 0° — 100° sei 0·018, so heisst das, das Quecksilber dehnt sich bei einer Temperaturerhöhung von 0 bis 100° um $\frac{18}{1000}$ seines Volumens bei 0° aus. Kennt

man den Ausdehnungscoëfficienten und ausserdem das Volumen eines Körpers bei 0°, so kann man sein Volumen für eine Temperatur von t^0 auf dieselbe Weise (wenigstens angenähert) berechnen, wie dies bei der Längenausdehnung der festen Körper gezeigt wurde; überhaupt gelten die dort abgeleiteten Gleichungen auch hier.

Bei tropfbar-flüssigen und gasförmigen Körpern wird durch den Versuch unmittelbar die kubische Ausdehnung bestimmt, während bei festen Körpern die kubische Ausdehnung meist aus der beobachteten linearen berechnet werden muss.

Der Ausdehnungscoëfficient für die kubische Ausdehnung fester Körper ist (nahe) dreimal so gross als der Ausdehnungscoëfficient für die lineare Ausdehnung.

Man kann sich davon durch folgende Ueberlegung überzeugen. Es sei l die Seite eines Würfels bei 0°, so ist l^3 das Volumen desselben, welches wir mit v bezeichnen wollen; wenn nun der Würfel bis auf 100° erwärmt wird, so ist jede Seite desselben $l\,(1 + \alpha)$, mithin ist jetzt der Inhalt des Würfels:

$$v' = l^3\,(1 + \alpha)^3 = l^3\,(1 + 3\,\alpha + 3\,\alpha^2 + \alpha^3).$$

Da aber α eine sehr kleine Grösse ist, so kann man die höheren Potenzen derselben vernachlässigen, und der Werth von v' reducirt sich demnach auf

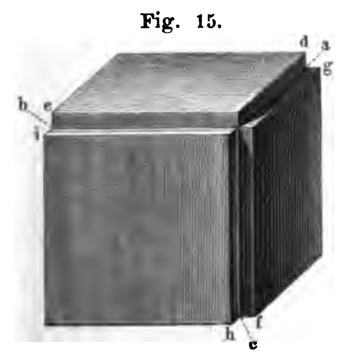
$$v' = l^3\,(1 + 3\,\alpha) = v\,(1 + 3\,\alpha).$$

Das Volumen v ist also um $3\,\alpha\,v$ gewachsen; der Ausdehnungscoëfficient für das Volumen ist also $3\,\alpha$.

Wir wollen versuchen, dies noch auf geometrischem Wege anschaulich zu machen.

Es sei abc, Fig. 15, ein aus irgend einem festen Stoffe gebildeter Würfel bei 0°. Wenn nun dieser Würfel bei einer Temperaturerhöhung von 100° sich nur nach oben ausdehnte, so würde sein Volumen um die quadratische Platte $adeb$ zunehmen, deren Inhalt $v\alpha$ ist, wenn v das ursprüngliche Volumen des Würfels und α den Längen-Ausdehnungscoëfficienten bezeichnet. Wenn sich der Würfel nur nach der rechten Seite hin ausdehnte, so würde er hier um eine eben so grosse Platte $cfga$ wachsen, und eine dritte Platte $bihc$ endlich, deren Inhalt gleichfalls αv ist, würde das Resultat der Ausdehnung des Körpers nach vorn sein. Der kubische Inhalt dieser drei Platten zusammen ist $3\,\alpha v$. Zur Vollendung des durch die Wärme vergrösser-

Fig. 15.



ten Würfels müsste freilich noch der Inhalt der Stäbchen und eines kleinen Würfels an der Ecke hinzuaddirt werden, welche da einzupassen sind, wo je zwei der eben betrachteten Platten mit einer Kante zusammentreffen; allein die Grösse derselben ist so unbedeutend, dass sie vernachlässigt werden kann, da ja die Grösse der linearen Ausdehnung $d\alpha$ sehr klein ist im Vergleich zu der Länge der Seiten des ursprünglichen Würfels, und man kann also $3\alpha v$ ohne merklichen Fehler für die ganze Zunahme des Volumens ansehen.

Für eine Glassorte, deren Ausdehnungscoëfficient für lineare Ausdehnung 0·00083 beträgt, ist demnach die kubische Ausdehnung, welche einer Temperaturerhöhung von 0 bis 100° entspricht, 0·00249 des ursprünglichen Volumens und dies ist dann auch die Vergrösserung des Rauminhaltes, welche ein aus dieser Glassorte verfertigtes Gefäss bei einer Temperaturerhöhung von 100° erfährt.

Viele feste Körper kommen weder in hinlänglichen Massen noch in geeigneter Form vor, um aus ihnen Stäbe zu bilden, wie sie zur Ermittelung der linearen Ausdehnung nöthig sind. In solchen Fällen kann man unmittelbar die cubische (räumliche) Ausdehnung durch den Versuch bestimmen. Am einfachsten geschieht dies, indem man nach der auf S. 14 des ersten Bandes auseinandergesetzten Methode das specifische Gewicht der fraglichen Körper einmal bei niedriger Temperatur (10 bis 20°) und dann bei höherer Temperatur (40 bis 50°) bestimmt, wobei natürlich die Ausdehnung des Glasgefässes sowohl wie die Ausdehnung der Flüssigkeit gehörig in Rechnung gebracht werden muss. Nach dieser Methode fand Kopp den cubischen Ausdehnungscoëfficienten für 1° C.

für Kupfer	0·000051	für Kalkspath	0·000018
„ Blei	0·000089	„ Arragonit	0·000065
„ Eisen	0·000037	„ Schwerspath	0·000058
„ Zink	0·000089	„ Quarz	0·000042
„ Schwefel	0·000183	„ Weiches Natronglas	0·000026
„ Flussspath	0·000062	„ Hartes Kaliglas	0·000021

Auch nach der hydrostatischen Methode kann man hierbei verfahren, indem man nach §. 51 des ersten Bandes den zu untersuchenden Körper bei verschiedenen Temperaturen in einer Flüssigkeit wiegt, deren specifisches Gewicht bei diesen Temperaturen bereits genau bekannt ist. Auf diese Weise wurden die in der Tabelle S. 23 mitgetheilten, von Matthiessen ausgeführten linearen Ausdehnungscoëfficienten aus den cubischen Coëfficienten erhalten. Wir kommen auf diesen Gegenstand später noch einmal zurück.

Das Eis zieht sich bei verminderter Temperatur mehr und mehr zusammen, und zwar ist der Coëfficient für die cubische Ausdehnung des Eises nach Brunner 0·000113, nach Plücker 0·000158.

7

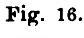
Anwendungen der Ausdehnung fester Körper. Die Kraft, mit welcher sich die Körper beim Erwärmen ausdehnen, ist gleich dem Widerstande, den sie einer Compression entgegensetzen. Aus der Tabelle Bd. I. S. 84 ersieht man z. B., dass man an einen Eisenstab von 1 Quadratcentimeter Querschnitt ein Gewicht von 100 Kilogrammen anhängen müsste, damit er um 0·000048 seiner Länge ausgedehnt werde. Durch eine Erwärmung von 0 bis 100⁰ wird aber der gleiche Eisenstab um 0·001235, also fast um 26mal so viel ausgedehnt als durch das Anhängen eines Gewichtes von 100 Kilogramm. Man müsste demnach (vorausgesetzt, dass dabei die Elasticitätsgränze nicht überschritten würde) ein Gewicht von 2600 Kilogrammen anhängen, um die gleiche Verlängerung zu erzielen, wie sie eine Temperaturerhöhung von 0 bis 100⁰ bewirkt.

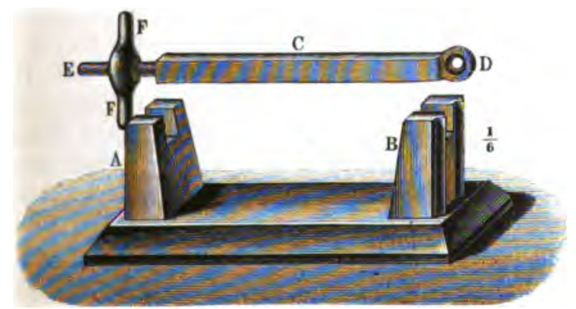
Es würde also auch eines Gegendruckes von ungefähr 2600 Kilogrammen bedürfen, um die einer Temperaturerhöhung von 0 bis 100⁰ entsprechende Ausdehnung eines Eisenstabes von 1 Quadratcentimeter Querschnitt zu hindern.

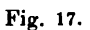
Die Kraft, mit welcher sich ein fester Körper beim Erkalten zusammenzieht, ist gleich derjenigen, mit welcher er sich beim Erwärmen ausdehnt.

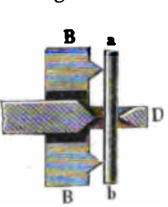
Legt man einen heissen eisernen Reif um ein Rad, so dass er eben passt, so wird er nach dem Erkalten das Rad so fest zusammenhalten, wie man es auf keine andere Weise zu erreichen im Stande wäre.

Um durch einen Vorlesungsversuch zu zeigen, wie gross die Kraft ist, mit welcher sich das Eisen beim Erkalten zusammenzieht, kann


Fig. 16.




Fig. 17.



man den Apparat Fig. 16 benutzen. In die obere Höhlung zweier Ständer *A* und *B* eines starken, gusseisernen Stativs wird eine vorher rothglühend gemachte s c h m i e d e e i s e r n e Stange *C* eingelegt, deren quadratischer Querschnitt 15 mm Seitenlänge hat und welche einerseits mit einem innen scharfkantigen Ringe *D*, andererseits mit einer Schraubenspindel *E* endigt, auf welche die Schraubenmutter *F* passt.

Sobald der glühende Stab C eingelegt ist, wird durch den Ring D ein 6 cm langes und 9 mm dickes Stäbchen ab, Fig. 17, von Gusseisen eingesteckt und dann die Schraubenmutter F fest angetrieben, so dass das Stäbchen ab durch die innere Schneide des Ringes D fest gegen zwei Hervorragungen des Ständers B angedrückt wird, wie durch Fig. 17 deutlich wird.

Fig. 18.



Wenn nun der Stab C erkaltet (was man durch Aufgiessen von kaltem Wasser beschleunigen kann), so bricht nach einiger Zeit das Stäbchen ab unter scharfem Knacken in der Mitte durch und die beiden Stücke fliegen dabei einige Fuss weit fort.

Da alle Körper sich durch die Wärme ausdehnen, so wird ein aus einer einfachen Stange gebildetes Pendel bei höherer Temperatur länger sein als bei niedriger, es wird im Sommer also langsamer schwingen als im Winter, und wenn ein solches Pendel zur Regulirung einer Uhr angewendet wird, so ist der Gang der Uhr von der Temperatur abhängig. Bei den Compensationspendeln, welche ihres Aussehens wegen auch Rostpendel genannt werden, ist dieser nachtheilige Einfluss der Ausdehnung vermieden. Fig. 18 stellt ein Compensationspendel dar. An einem kurzen Stück einer Stahlfeder, mittelst dessen das ganze Pendel aufgehängt ist, ist das horizontale Querstäbchen ab befestigt, welches die beiden mit R bezeichneten Eisenstäbe trägt. Unten sind die beiden Stäbe R durch den horizontalen die beiden Zinkstäbe T tragenden Querstab fg verbunden. Auf dem obern Ende der Zinkstäbe T ist ferner das Querstäbchen cd befestigt, an welchem endlich der Eisenstab S hängt, welcher frei durch eine Höhlung bes Querstabes fg hindurchgebend die Pendellinse trägt. Durch eine thermische Verlängerung der Eisenstäbe R wird das Querstück fg gesenkt, und dadurch ebenso wie durch die Verlängerung von S die Pendellänge vergrössert, während durch die Verlängerung der Zinkstäbe T das Querstäbchen cd gehoben und also das Pendel verkürzt wird. Die Gesammtlänge des Pendels ist offenbar

$$L = R + S - T.$$

Bei einer Temperaturerhöhung von t Graden wird die Länge des Pendels:

$$L_t = (R + S)(1 + 0{\cdot}0000122\,t) - T(1 + 0{\cdot}0000294\,t).$$

Es ist aber $L = L_t$, wenn

$$(R + S)\,0{\cdot}0000122\,t = T.\,0{\cdot}0000294\,t,$$

wenn also

$$R + S = \frac{294}{122}\,T,$$

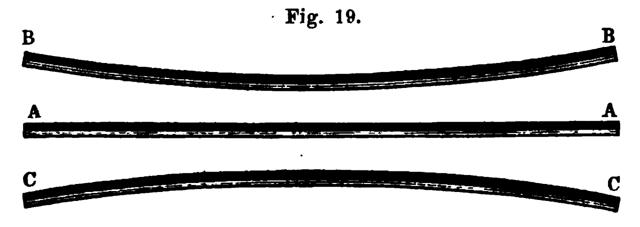
d. h. wenn die Länge des Eisenstabes S und eines der Eisenstäbe R zusammen sich zu der Länge eines der Zinkstäbe T umgekehrt verhält wie der lineare Ausdehnungscoëfficient des Eisens zu dem des Zinks.

Um nach dem Schema der Figur ein Compensationspendel construiren zu können, muss der Ausdehnungscoëfficient des Metalls, aus welchem das Stäbepaar T verfertigt ist, mehr als doppelt so gross sein als der des Eisens oder des Stahls, welchen man für den Stab S und das Stäbepaar R verwendet. Aus Messing und Eisen lässt sich deshalb kein Compensationspenpel mit 5 Stäben construiren. Bei Anwendung dieser Metalle, deren Ausdehnungscoëfficienten sich ungefähr verhalten wie 3 zu 2, hat man mindestens 9 Stäbe nöthig, nämlich einen mittlern Eisenstab, an welchem die Linse hängt, und ferner zwei Paar Eisenstäbe und zwei Paar Messingstäbe.

Man findet bei Uhrenhändlern häufig ähnlich aussehende „Rostpendel“, welche jedoch nur auf den Schein berechnet sind, da die Verbindung der Stäbe eine solche ist, dass von einer Compensationswirkung keine Rede sein kann.

Wenn man bei einer mittlern Temperatur von ungefähr 15° zwei gleich lange Streifen von Metallen auf einander nietet, welche ungleiche Ausdehnungscoëfficienten haben, wie z. B. Zink und Eisen, so muss sich ein solcher Streifen bei jeder Temperaturveränderung krümmen, wie dies Fig. 19 andeutet; und zwar wird sich der Streifen so krümmen, dass

Fig. 19.

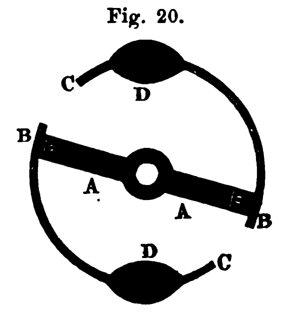


das stärker sich ausdehnende Metall das nach Aussen gekehrte ist, wie bei BB, wenn die Temperatur steigt, während es die innere Seite des Bogens bildet, wenn die Temperatur abnimmt.

Solche zusammengenietete Streifen werden Compensationsstreifen genannt, weil man sie zur Compensation der Unruhe in Chronometern

benutzt. Die Schwankungen der Temperatur influiren nämlich die Schwingungsdauer der Unruhe in ähnlicher Weise, wie die der Pendel. Diesem Uebelstande wird durch die Fig. 20 dargestellte Einrichtung des Balanciers abgeholfen, welcher nicht durch einen geschlossenen durch radiale Speichen mit der Axe verbundenen Ring gebildet wird, sondern aus zwei metallenen Armen AA besteht, deren jeder an seinem Ende einen metallischen Bogen BC trägt. Diese Bogen sind durch über einander genietete Streifen ungleich ausdehnbarer Metalle gebildet und zwar ist das Metall, welches sich am stärksten ausdehnt, das äussere. Wenn nun die Temperatur steigt, so verlängern sich die Arme AA; gleichzeitig nimmt aber die Krümmung der Bogen BC zu, so dass die freien Enden C derselben und mit ihnen die kleinen Metallmassen D der Axe genähert werden.

Fig. 20.



Man hat solche aus verschiedenen Metallen zusammengesetzte Stäbe und Streifen auch zur Construction von Thermometern benutzt.

Nach F. Kohlrausch eignet sich hierzu besonders gut auch ein aus Hartgummi und Elfenbein zusammengesetzter Doppelstreifen.

Fig. 21.



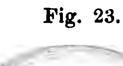
Fig. 22.

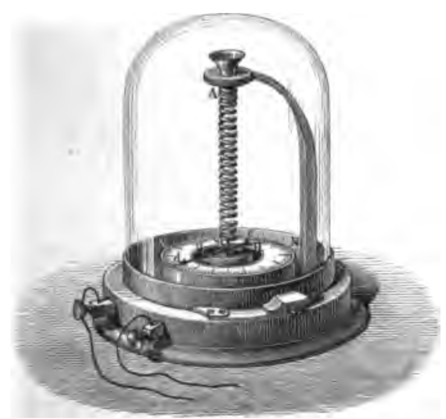


Fig. 21 stellt ein von Hermann und Pfister in Bern construirtes Metallthermometer vor, welches insbesondere als Maximum- und Minimumthermometer verwendbar ist.

Die aus zwei Metallen verschiedener Ausdehnung zusammengesetzte Spirale erweitert sich bei steigender, verengt sich bei sinkender Temperatur. Dadurch wird ein am unteren, freien Ende befindlicher Stift bewegt und zwar nach links beim Steigen, nach rechts beim Sinken. Durch diesen Stift wird, wie die Figur ersehen lässt, bald der eine, bald der andere der beiden Zeiger verschoben, welche in ihren exstremen Lagen stehen bleiben und auf der Scala die Temperaturextreme ablesen lassen. Zu jeder neuen Einstellung werden die beiden Zeiger dem Stifte genähert, so dass ihre Spitzen sich decken. Um die jeweilige Temperatur ablesen zu können, braucht man nur einen der beiden Zeiger leise an den Stift anzulegen. Nach Professor Wild fungirt dieses Instrument sicherer als die gewöhnlichen Maximum- und Minimumthermometer (von denen später die Rede sein wird). Die Graduirung wird durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer erhalten. Eine allmälige Aenderung des Nullpunktes kann durch Verstellung der Spirale corrigirt werden.

Mit dem Namen der Quadrantenthermometer unterscheidet man gewöhnlich solche Metallthermometer, welche die Gestalt einer Taschenuhr haben, wie ein solches Fig. 22 dargestellt ist. Der Compensationsstreifen *fgh*, aus Kupfer und Stahl (Kupfer innen) zusammengesetzt, ist bei *f* befestigt. Bei wachsender Temperatur wird der Compensationsstreifen sich etwas mehr strecken, das freie Ende *h* wird sich etwas nach Aussen bewegen und dadurch das untere Ende des um *o* drehbaren Hebels *aob* nach der Linken gezogen, indem ein bei *h* befestigter stählerner Haken *tt* bei *p* gegen eine Hervorragung des Hebels andrückt. Durch diese Drehung des Hebels wird der gezahnte Bogen *cd* nach der Rechten gedreht, was dann, mittelst eines kleinen gezahnten Rades, die Drehung des Zeigers *zz* in der Richtung von *f* nach *g* hin zur Folge hat. Die Theilung, vor welcher sich der Zeiger bewegt, ist in unserer Figur, als auf der andern Seite des Instrumentes liegend, nicht sichtbar.


Fig. 23.



Bei abnehmender Temperatur bewirkt die Spiralfeder *ss* eine Drehung in entgegengesetzter Richtung.

Breguet's Thermometer, Fig. 23, ist unter allen Metallthermometern das empfindlichste.

Drei Metallstreifchen, Silber, Gold und Platin, sind so auf einander gelöthet, dass sich das Gold in der Mitte befindet zwischen dem stärker ausdehnbaren Silber und dem weniger ausdehnbaren Platin. Die zu-

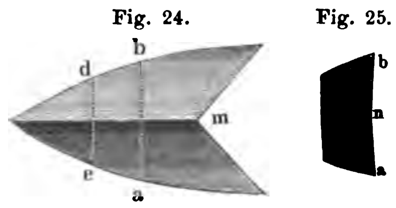
sammengelötheten Metallstreifen sind dann zu einem *sehr dünnen* Bande ausgewalzt. Nachdem dieses Band schraubenförmig aufgewunden worden ist, wird das eine Ende desselben bei A, Fig. 23, befestigt, und an das untere Ende B desselben eine leichte horizontale Nadel cd angehängt, deren Spitze d sich über einen getheilten Kreis hinbewegen kann. Jede Temperaturveränderung bewirkt nun in Folge der ungleichen Ausdehnbarkeit der Metalle, aus welchen das Spiralband zusammengesetzt ist, dass sich dasselbe mehr auf oder mehr zuwindet, wodurch dann die Nadel cd um einen der Temperaturveränderung entsprechenden Winkel gedreht wird. Die Theilung des Kreises, über welchen sich die Nadelspitze d hinbewegt, wird durch Vergleichung mit einem Quecksilber-Thermometer ausgeführt.

An dem in Fig. 23 dargestellten Metallthermometer ist nun noch eine weitere Einrichtung angebracht, wodurch dasselbe zur Messung schwacher galvanischer Ströme brauchbar wird. Ein in der Mitte der Nadel cd befestigtes Stiftchen hängt nämlich in ein Quecksilbergefäss HH herab, welches mit dem Messingbügel NA nur durch das Spiralband in leitender Verbindung steht. Wird nun das Quecksilbergefäss H mit dem einen, der Messingbügel NA mit dem andern Pol eines galvanischen Rheomotors in Verbindung gebracht (was durch die beiden in unserer Figur sichtbaren Schraubklemmen vermittelt wird), so wird das Spiralband durch den elektrischen Strom erwärmt, und die Nadel wird um eine der Stromstärke entsprechende Anzahl von Graden gedreht werden.

8 **Ungleiche Ausdehnung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen.** *Mitscherlich* (Pogg. Annal. XLI) hat nachgewiesen, dass Krystalle, welche nicht dem regulären System angehören, nach verschiedenen Richtungen hin eine ungleiche Ausdehnung durch die Wärme erleiden.

Es lässt sich dies am leichtesten am *krystallisirten Gyps* und zwar an der Varietät nachweisen, von welcher schon in der Lehre vom Lichte die Rede war. Man findet häufig Zwillingskrystalle dieses Minerals, welche ungefähr die Gestalt Fig. 24 haben und unter dem Namen „Schwalbenschwänze“ bekannt sind. Aus einer solchen Platte wird ein Stück in der Weise herausgeschnitten, dass die Schnittflächen ab und de rechtwinklig auf der Zusammensetzungsfläche $m\,m'$ der beiden Individuen stehen. Bei der Temperatur, bei welcher der Krystall geschliffen wird,

Fig. 24. Fig. 25.



sind diese beiden Schnittflächen vollkommen eben; sobald man aber den Krystall auf 60 bis 80° erwärmt, erscheinen die beiden Flächen gebrochen, wie dies in Fig. 25 angedeutet ist, denn man erblickt, nach

der Vorderfläche *bna* hinsehend, zwei Spiegelbilder eines entfernten Gegenstandes. Es geht daraus hervor, dass der Krystall durch ungleichförmige Ausdehnung seine Gestalt verändert hat.

Für eine Temperaturveränderung von 10° C. betrug nach Mitscherlich's Messungen die Veränderung des Winkels *bna* schon $1^1/_2$ Minuten.

Aehnliche Erscheinungen lassen sich auch hervorbringen, wenn man zwei Krystalle so zusammenkittet, dass die Richtung der Axen in beiden verschieden ist, und dann in ähnlicher Weise eine Fläche anschleift, wie beim Gypszwilling; diese Fläche wird alsdann beim Erwärmen gebrochen erscheinen.

Durch eine Temperaturerhöhung von 100° C. wird der stumpfe Kantenwinkel eines Kalkspathrhomboëders (Spaltungsrhomboëders) um $8^1/_2$ Minuten kleiner, woraus hervorgeht, dass die Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe grösser ist als rechtwinklig zu der Axe. Nach Mitscherlich's Messungen (Pogg. Ann. Bd. 41, vergl. auch Pfaff, Pogg. Ann. Bd. 104 und 107) ist der Ausdehnungscoëfficient des Kalkspathes:

In der Richtung der Hauptaxe . . .	+ 0·0000286
Senkrecht zur Hauptaxe	— 0·0000056
Cubische Ausdehnung	+ 0·0000196

Rechtwinkelig zur Hauptaxe findet also eine Contraction statt, wenn die Temperatur steigt.

Bezeichnet man mit r_1 die lineare Ausdehnung längs der Hauptaxe eines einaxigen Krystalls, mit r_2 dieselbe senkrecht auf die Hauptaxe und ist φ der Winkel, den irgend eine Richtung mit der Hauptaxe bildet, so findet man die Ausdehnung in dieser Richtung r' nach der Gleichung

$$r' = r_1 \cos^2 \varphi + r_2 \sin^2 \varphi.$$

Die cubische Ausdehnung ist dann durch $r_1 + 2 r_2$ gegeben.

Ist r_1 oder r_2 negativ, so kann die cubische Ausdehnung positiv, negativ oder auch = Null sein.

Fizeau (Pogg. Ann. Bd. 123, 126, 128, 135) hat die Ausdehnung der Krystalle ebenfalls durch den Ausdruck $1 + \alpha t + \beta t^2$ darstellbar gefunden, so z. B. fand er beim Beryll für die Richtung der Hauptaxe:

$$\alpha = -\ 0{\cdot}000001514,\ \beta = 0{\cdot}0000000057,$$

senkrecht auf die Hauptaxe:

$$\alpha = \quad 0{\cdot}000000838,\ \beta = 0{\cdot}0000000067,$$

für die cubische Ausdehnung:

$$\alpha = \quad 0{\cdot}000000162,\ \beta = 0{\cdot}0000000191.$$

Da der Beryll also (wie der Kalkspath) nach zwei zu einander senkrechten Richtungen einerseits sich zusammenzieht, andererseits sich ausdehnt, wenn die Temperatur steigt, so muss es eine Richtung in demselben geben, nach welcher sich die Länge nicht ändert. Soleil hat deshalb vorgeschlagen, einen mit der Temperatur unveränderlichen Maassstab aus Beryll anzufertigen.

9 **Absolute und scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeiten.** Bei den Flüssigkeiten kann von einem linearen Ausdehnungscoëfficienten nicht die Rede sein. Erwärmt man eine Flüssigkeitssäule in einem Gefässe, so verlängert sich dieselbe nicht bloss in Folge der nach der Länge wirksamen Ausdehnung, sondern es kommt auch die Entfernung der kleinsten Theile quer auf die Längsrichtung wegen ihrer leichten Verschiebbarkeit als Verlängerung zum Vorschein. Die an einer Flüssigkeit vorkommende Ausdehnung ist daher identisch mit der cubischen Ausdehnung der festen Körper.

In Folge der gleichzeitigen Ausdehnung der Gefässe gestaltet sich jedoch der Sachverhalt etwas complicirter. Figur 26 stelle im Durchschnitt ein gläsernes Gefäss beispielsweise in Form einer Kugel mit angesetzter cylindrischer Röhre vor, welches mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Bei 0° habe das Gefäss die Grösse der schattirten Zeichnung. Die Kugel hat dann den inneren Halbmesser or, den äusseren Halbmesser or', die Röhre den Durchmesser $a\,b$. Die Flüssigkeit reiche bis zu einer auf die Röhre aufgetragenen Marke bei ab.

Fig. 26.



Nun stellen wir uns vor, wir hätten das Gefäss auf eine höhere Temperatur t gebracht, wodurch es sich ausgedehnt hat, während die Flüssigkeit vor der Hand noch bei 0° geblieben sei und ihr Volumen nicht geändert habe. Bei der Ausdehnung des Gefässes wachsen dessen sämmtliche Dimensionen im selben Verhältnisse. Die gestrichelte Zeichnung stelle die Form und Lage des ausgedehnten Gefässes (in übertriebenem Maasse) vor, wobei wir den Mittelpunkt der Kugel unverrückt annehmen. Der Punkt r rückt nach R, r' nach R', die Marke ab nach AB. Die Röhre erwei-

tert sich und verlängert den Abstand ihrer Theilstriche. Auch die Wandstärke nimmt im nämlichen Verhältnisse zu.

In den verfügbar gewordenen Raum zwischen r und R fliesst ein Theil der Flüssigkeit herab und ihr Niveau stehe nunmehr bei $A'B'$. Der Hohlraum bis zur Marke hat sich daher genau um den Raum $ABB'A'$ vergrössert.

Diese Volumzunahme bezogen auf die Volumeinheit bei 0° heisst nun die cubische Ausdehnung des Gefässes. Durch Reduction auf die Einheit der Temperaturerhöhung erhält man daraus den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Gefässes, den wir in der Folge mit γ bezeichnen wollen.

Nun denken wir uns aber auch die Flüssigkeit erwärmt. Da ihre Ausdehnung in der Regel grösser ist, als die des Gefässes, so füllt sie nicht allein den freigewordenen Raum bis AB, sondern noch darüber aus und reicht beispielsweise bis $A''B''$.

Man heisst nun die ganze Volumvermehrung derselben, von $A'B'$ bis $A''B''$ bezogen auf die Volumeinheit bei 0° die absolute Ausdehnung der Flüssigkeit, dagegen das Volum zwischen AB und $A''B''$, abgelesen an der Volumtheilung des Gefässes, die scheinbare Ausdehnung derselben. Dividiren wir diese beiden Ausdehnungen durch die Temperaturerhöhung, so erhalten wir den absoluten Ausdehnungscoëfficienten α und den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten σ der Flüssigkeit.

Fassen wir diese Definitionen in mathematische Form:

Es sei das gemeinschaftliche Anfangsvolum bei 0° des Gefässes und der Flüssigkeit bis zur Marke . . . . $= V_0$.

Beim Erwärmen auf t^0 werde das Volum des Gefässes . . . . $= V_t = V_0 (1 + \gamma t)$,

beim Erwärmen auf t^0 werde das Volum der Flüssigkeit . . . . $= V_t' = V_0 (1 + \alpha t)$,

dann ist die Volumvermehrung des Gefässes . $= V_t - V_0 = V_0 \gamma t$,

dann ist die Volumvermehrung der Flüssigkeit . . . . $= V_t' - V_0 = V_0 \alpha t$,

dann ist die Ausdehnung des Gefässes . . $= \dfrac{V_t - V_0}{V_0} = \gamma t$,

dann ist die Ausdehnung der Flüssigkeit . $= \dfrac{V_t' - V_0}{V_0} = \alpha t$,

dann ist der (mittlere) cubische Ausdehnungscoëfficient des Gefässes . . . $= \dfrac{V_t - V_0}{V_0 \,.\, t} = \gamma$,

derselbe Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeit $= \dfrac{V_t' - V_0}{V_0 \,.\, t} = \alpha$.

Zur scheinbaren Ausdehnung, deren Begriff nicht missverstanden werden darf, gelangen wir auf folgende Weise. Messen wir eine Flüssigkeit in einem graduirten Gefässe, dessen Volumtheilung richtig ist, so erhalten wir das wirkliche Volum derselben. Ist aber die Graduirung in Folge Ausdehnung des Gefässes der absoluten Grösse nach unrichtig geworden, so ist das abgelesene Resultat das scheinbare Volum. Nun wird stets, wenn wir eine Grösse messen, das Messresultat in demselben Verhältnisse kleiner ausfallen, in welchem das angewandte Maass grösser genommen wird. Durch die Ausdehnung auf t^0 wird nun ein Messgefäss $(1 + \gamma t)$ mal so gross, als es bei 0^0 war. Das bei t^0 abgelesene scheinbare Volum der Flüssigkeit ist demnach $(1 + \gamma t)$ mal so klein als das wirkliche Volum bei t^0. Wir haben demnach folgende Definitionen:

Gemeinschaftliches Anfangsvolum bei 0^0 von Gefäss und Flüssigkeit $= V_0$.

Absolutes Volum der Flüssigkeit bei t^0 . . . . $= V_t' = V_0 (1 + \alpha t)$.

Dasselbe, gemessen in dem Gefässe, dessen vergrössertes Volum . $= V_t = V_0 (1 + \gamma t)$,

zeigt ein scheinbares Volum von der Grösse . . . . $= \frac{V_0 (1 + \alpha t)}{1 + \gamma t}$

oder (annähernd) $= V_0 (1 + \alpha t - \gamma t)$.

Die scheinbare Vermehrung des Flüssigkeitsvolums bei t^0 gegenüber ihrem Volum bei 0^0 beträgt also . . . .

$$\frac{V_0 (1 + \alpha t)}{1 + \gamma t} - V_0$$

oder (annähernd) $= V_0 (\alpha - \gamma) t$.

Diese scheinbare Vermehrung reducirt auf ein Anfangsvolum bei $0^0 = 1$ giebt die scheinbare Ausdehnung . . . . .

$$= \frac{\frac{V_0 (1 + \alpha t)}{1 + \gamma t} - V_0}{V_0}$$

$$= \frac{1 + \alpha t}{1 + \gamma t} - 1$$

oder (angenähert) $= (\alpha - \gamma)\, t$.

Diese scheinbare Ausdehnung reducirt auf die Einheit der Temperaturerhöhung giebt den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten

$$\sigma = \frac{\frac{V_0 (1 + \alpha t)}{1 + \gamma t} - V_0}{V_0 \cdot t}$$

$$= \frac{\alpha - \gamma}{1 + \gamma t}$$

oder (angenähert) $= \alpha - \gamma$.

Wir machen dabei auf Folgendes aufmerksam:

Die scheinbare Ausdehnung ist nach unserer Definition die scheinbare Vermehrung des Flüssigkeitsvolums bezogen auf die Volumeinheit bei 0°.

Mit dieser Definition der scheinbaren Ausdehnung ganz identisch ist eine etwas anders lautende, welche wir erhalten, wenn wir in Betracht ziehen, dass

$$\frac{\frac{V_0(1+\alpha t)}{1+\gamma t}-V_0}{V_0}=\frac{V^0(1+\alpha t)-V_0(1+\gamma t)}{V_0(1+\gamma t)}=\frac{V_t'-V_t}{V_t}$$

ist.

In Worte übertragen heisst dies: die scheinbare Ausdehnung bei t^0 ist der Ueberschuss des absoluten Volums der Flüssigkeit bei t^0 über dem Volum des Gefässes bei t^0 dividirt durch dieses Volum des Gefässes bei t^0.

Diese beiden Definitionen sind, wie gesagt, identisch, man darf sich nur nicht dadurch beirren lassen, dass bei der letztern auf das Volum bei t^0, bei der erstern auf das Volum bei 0° bezogen wird.

Für den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten erhielten wir den genauen Ausdruck $\frac{\alpha-\gamma}{1+\gamma t}$, wofür wir $\alpha - \gamma$ als Näherungsausdruck setzten. Die Berechtigung hierzu folgt aus der Ueberlegung, dass γt gegen 1 sehr klein ist.

Beispielsweise ist für Quecksilber $\alpha = 0{\cdot}00018$, für Glas $\gamma = 0{\cdot}00003$. Setzen wir $t = 100$, so ist

$$\alpha - \gamma = 0{\cdot}00018 - 0{\cdot}00003 = 0{\cdot}00015$$

$$\frac{\alpha-\gamma}{1+\gamma t}=\frac{0{\cdot}00015}{1{\cdot}003}=0{\cdot}00014955,$$

was von Obigem nur um 0·00000045 differirt.

Wir können also mit einer für die Praxis ganz genügenden Annäherung setzen:

$$\sigma = \alpha - \gamma \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Der scheinbare Ausdehnungscoëfficient σ einer Flüssigkeit ist gleich ihrem absoluten α weniger dem cubischen des Gefässes γ.

Ebenso ist dann auch die scheinbare Volumzunahme gleich der wirklichen weniger der des Gefässes. In Fig. 26 wird dies erläutert durch den Zusammenhang:

Volum $ABB''A''$ = Volum $A'B'B''A''$ — Volum $ABB'A'$.

Letztere Gleichung ist strenge richtig, falls das Volum $ABB''A''$ richtig gemessen wird. Wird dasselbe jedoch, wie gewöhnlich, an der

Volumstheilung des Gefässes abgelesen, so muss es erst noch mit $1 + \gamma t$ multiplicirt werden, um das wahre Volum $ABB''A''$ zu geben.

Unser in Fig. 26 vorgestelltes Experiment, das Gefäss allein ohne die Flüssigkeit zu erwärmen, lässt sich zwar nicht genau, aber doch annähernd so weit zur Ausführung bringen, dass daran qualitativ der Sachverhalt demonstrirt werden kann. Man nehme zu diesem Zwecke ein Thermometer mit möglichst grosser Kugel und tauche dasselbe, während man die Kuppe scharf im Auge behält, rasch in heisses Wasser (oft genügt schon rasche Erwärmung mit der Hand). Man bemerkt dann, wie im ersten Moment, wo die Erwärmung nur das Gefäss, aber noch nicht die Flüssigkeit ergriffen hat, die Kuppe um einige Theilstriche sinkt, bevor sie dann steigt. Umgekehrt steigt die Kuppe im ersten Moment, bevor sie sinkt, wenn man das Gefäss rasch abkühlt.

Die Gleichung 1) kann uns nun dazu dienen, um, falls der Coëfficient der scheinbaren Ausdehnung σ durch Beobachtung ermittelt ist, aus dem Ausdehnungscoëfficienten γ des Gefässes den absoluten Coëfficienten α einer Flüssigkeit zu berechnen. Der Ausdehnungscoëfficient γ des Gefässes lässt sich nun allerdings aus dem linearen Ausdehnungscoëfficienten des Gefässmateriales, z. B. des Glases, durch Multiplication mit 3 berechnen, allein man verfährt viel genauer auf die Weise, dass man mit Zugrundelegung eines bereits bekannten absoluten Ausdehnungscoëfficienten einer Flüssigkeit und des beobachteten scheinbaren den des Gefässes ausmittelt, in welches man dann die zu untersuchende Flüssigkeit einfüllt, um ihren unbekannten Ausdehnungscoëfficienten zu messen. Es muss also jedenfalls für Eine Flüssigkeit, als welche man das Quecksilber wählte, der absolute Ausdehnungscoëfficient nach einer directen Methode gemessen werden, welche frei ist vom Einfluss der Ausdehnung des Gefässes.

10 **Absolute Ausdehnung des Quecksilbers, Beschreibung des Kathetometers.** Dulong und Petit haben zuerst (*Ann. de chim. et de phys. T. VII*) die absolute Ausdehnung des Quecksilbers direct mittelst eines Apparates bestimmt, welcher auf dem hydrostatischen Principe beruht, dass die Höhen von Flüssigkeitssäulen, welche sich das Gleichgewicht halten, im umgekehrten Verhältnisse ihrer specifischen Gewichte stehen.

Wenn zwei verticale Glasröhren at und $a't'$, Fig. 27, unten durch eine horizontale Röhre tt' verbunden und mit Quecksilber gefüllt sind, so werden die Gipfel der Quecksilbersäulen in beiden Röhren gleich hoch stehen, wenn sie von gleicher Temperatur sind. Wird aber das Quecksilber in der einen Röhre auf 0° erkaltet, in der andern auf eine beliebige Temperatur t erwärmt, so wird der Gipfel der Quecksilbersäule

in der letzteren höher stehen als in der ersteren. Aus dem Höhenverhältniss der beiden Quecksilbersäulen ergiebt sich, in welchem Verhältniss das specifische Gewicht des auf 0^0 erkalteten Quecksilbers zu dem auf t^0 erwärmten steht, woraus sich dann ohne Weiteres das Ausdehnungsverhältniss ergiebt.

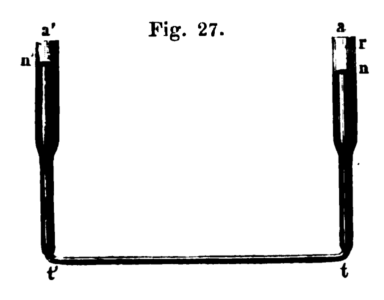


Fig. 27.

Man sieht leicht ein, dass dabei die Ausdehnung der communicirenden Gefässe keinerlei Einfluss nehmen kann und gerade darauf beruht der hohe Werth dieser Methode.

Fig. 28 stellt nun den Apparat dar, mit Hülfe dessen man nach diesem Princip die absolute Ausdehnung des Quecksilbers bestimmt hat. Die beiden verticalen Glasröhren sind zunächst durch eiserne Stangen festgehalten und dann mit einem

Fig. 28.

Cylinder von Blech umgeben. Der eine wird mit kleinen Eisstücken oder Schnee, der andere mit Oel gefüllt, welches mittelst eines Ofens erwärmt wird.

Fig. 29.



Fig. 30.



Die Höhen der Quecksilbersäulen über der Axe der horizontalen Verbindungsröhre werden durch ein besonderes Instrument gemessen, welches man **Kathetometer** nennt. Da dasselbe zu sehr vielen ähnlichen Messungen benutzt wird, so wollen wir dasselbe hier näher beschreiben. Fig. 29 stellt ein solches von Staudinger in Giessen construirtes Instrument dar. Ein mit drei Stellschrauben versehener Fuss trägt einen massiven verticalen Stab, um welchen sich eine Hülse *a* frei drehen und mittelst der Stellschraube *n* in einer beliebigen Stellung feststellen lässt. Auf der einen Seite ist an dieser Hülse der eiserne Stab *bb*, auf der andern aber der als Gegengewicht dienende Messingcylinder *cc* befestigt. Auf der vorderen Fläche des Stabes *bb*, welche in Fig. 29 zur Linie verkürzt erscheint, ist eine Thei-

lung angebracht, wie man dies Fig. 30 sieht. An dem Stabe *bb* lässt sich nun der bei *f*, Fig. 30, mit einem Nonius versehene Schieber *d* auf- und abbewegen und mittelst der Stellschraube *r* in einer beliebigen Höhe festschrauben. Die Mikrometerschraube *s* dient zur feineren Einstellung.

Der Schieber *d* trägt ein horizontales Fernrohr *t*, welches natürlich mit einem Fadenkreuz versehen sein muss. Hat man zuerst das Fernrohr genau so hoch gestellt, dass der Kreuzungspunkt des Fadenkreuzes auf irgend einen Punkt *A* einsteht, schiebt man dann, nachdem man in der ersten Stellung den Nonius abgelesen hat, das Fernrohr so weit herauf oder herab, dass das Fadenkreuz auf irgend einen zweiten Punkt *B* einsteht, und liest man abermals den Nonius ab, so giebt der Unterschied der beiden Ablesungen den Höhenunterschied der beiden Punkte *A* und *B* an.

Zu den fraglichen Versuchen wird das Kathetometer in einiger Entfernung so aufgestellt, dass man bald den Gipfel der Quecksilbersäule in der einen, bald den in der andern der beiden Röhren, Fig. 28, ins Gesichtsfeld des Fernrohrs bekommt, wenn man die Hülse *a*, Fig. 29, etwas um ihre verticale Axe dreht. Man bestimmt nun ein- für allemal, wie hoch ein Visirpunkt *r*, welcher sich nahe am oberen Ende der einen verticalen Röhre befindet, über der Axe des horizontalen Verbindungsrohres steht und misst alsdann mit Hülfe des Kathetometers, wie tief der Gipfel der Quecksilbersäule in dem einen und dem andern verticalen Rohre unter dem Punkte *r* steht.

Die Temperatur des Quecksilbers in derjenigen Röhre, welche mit schmelzendem Eis umgeben ist, ist 0°. Die Temperatur der andern Quecksilbersäule kann durch Wasserdampf auf die Siedetemperatur gebracht werden und es ist mithin möglich, den absoluten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers zwischen 0 und 100 zu bestimmen, welcher von Dulong und Petit zu 0·018018 gefunden wurde.

Sobald es sich aber darum handelt, die Ausdehnungen für dazwischenliegende, oder über 100° hinausgehende Temperaturen zu messen, benöthigt man ein Thermometer. Das gewöhnliche Quecksilberthermometer kann man aber dazu nicht gebrauchen, denn das hiesse nichts anderes, als die absolute Ausdehnung des Quecksilbers mit der scheinbaren Ausdehnung desselben im Glase des Thermometers vergleichen. Man würde daraus keinen Aufschluss über die Abhängigkeit der absoluten Ausdehnung von der Temperatur, sondern eigentlich nur einen Vergleich zwischen der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und derjenigen des Glases erhalten. Da aber die Ausdehnung des Glases von einer Sorte zur andern wechselt, so ist die aus den Angaben des Quecksilberthermometers abgeleitete Temperatur eine viel unsicherer bestimmbare Grösse, als die absolute Ausdehnung des Quecksilbers und es ist daher nicht zulässig, diese nach jener zu messen. Dulong und Petit benutzten daher ein Luftthermometer *GS*, Fig. 28, das wir später beschrei-

ben und von dem wir nachweisen werden, dass es ein verlässliches Instrument zur Messung der Temperaturen sei. Ausserdem beobachteten Dulong und Petit gleichzeitig ein sogenanntes Gewichtsthermometer E, wovon bald die Rede sein wird. Ihre Resultate waren folgende:

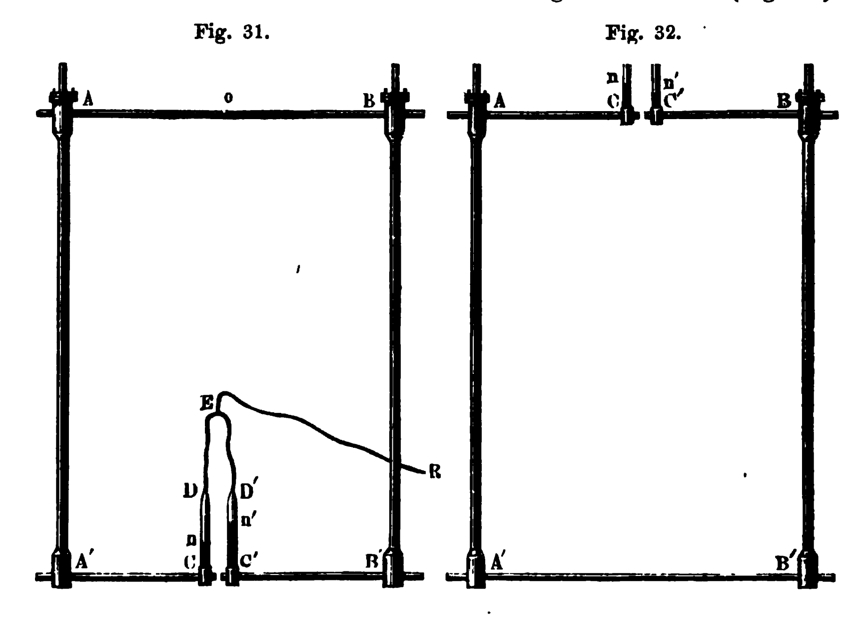
Luftthermometer	Gewichtsthermometer	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient
100°	100°	0·0001802
200°	202·95	0·0001843
300°	307·62	0·0001887

Damit war constatirt, dass die Ausdehnung des Quecksilbers der mit dem Luftthermometer gemessenen Temperatur nicht proportional ist.

Régnault, dieser unermüdliche (jüngst verstorbene) Experimentator auf dem Gebiete der messenden Wärmelehre hat (*Mem. de l'Acad. t. XXI* 1847) diese Untersuchung nach einer im Wesentlichen gleichen Methode wieder aufgenommen und mit Vermeidung der früheren Fehlerquellen aufs Genaueste durchgeführt.

Sein Apparat, dessen genaue Beschreibung wir hier übergehen, bestand bei den ersteren Versuchsreihen aus folgenden Theilen (Fig. 31).

Fig. 31. Fig. 32.



$CA'ABB'C'$ ist ein System communicirender eiserner Röhren, welche bei C und C' mit den verticalen Glasröhren CD und $C'D'$ in Verbindung stehen. Letztere sind oben durch ein Metallröhrensystem unter sich und bei R mit einem Recipienten in Verbindung, welcher selbst

wieder mit einer Compressionspumpe in Communication steht. Bei O ist eine kleine Oeffnung. AA' steht in einem heissen Bade, BB' in einem kalten.

Wenn der Versuch im Gange ist, so drückt die comprimirte Luft auf die Quecksilberkuppen in n und n'. Diese Drucke zusammen mit den Drucken der Quecksilbersäulen Cn und $C'n'$ halten auf der linken Seite der heissen Säule in AA' sammt dem Atmosphärendrucke, auf der rechten Seite der kalten Säule in BB' ebenfalls sammt dem Atmosphärendrucke das Gleichgewicht.

Bezeichnen wir die Höhen der Säulen AA', Cn, $C'n'$, BB' mit H, h, h', H', die Temperaturen in AA' mit T, in Cn und $C'n'$ mit τ, in BB' mit t, die mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers von 0 bis T, t und τ mit α, α', α'', so gilt die Gleichung:

$$\frac{H}{1+\alpha T} - \frac{h}{1+\alpha''\tau} = \frac{H'}{1+\alpha' t} - \frac{h'}{1+\alpha''\tau}.$$

Da $\alpha''\tau$ und $\alpha' t$ nur kleine Correctionsgrössen sind, so kann man für α'' und α' angenäherte Werthe nehmen und aus den übrigen gemessenen Grössen α berechnen.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchen wurde der Apparat nach Fig. 32 angeordnet. Er unterscheidet sich dann noch weniger von demjenigen, welchen Dulong und Petit anwandten, vermeidet aber ebenfalls die Fehlerquellen des letzteren. Bei gleicher Bezeichnung wie früher gilt diesmal:

$$\frac{H}{1+\alpha T} + \frac{h}{1+\alpha''\tau} = \frac{H'}{1+\alpha' t} + \frac{h'}{1+\alpha''\tau},$$

woraus sich in ähnlicher Weise α berechnen lässt. Zur Temperaturmessung diente ein später zu beschreibendes, verbessertes Luftthermometer.

Aus den zahlreichen auf diese Weise erhaltenen bis gegen 300° reichenden Versuchen hat Régnault für den mittleren Ausdehnungscoëfficienten von 0 bis T die Gleichung:

$$\alpha = 0{\cdot}00017905 + 0{\cdot}0000000252\,T$$

abgeleitet. Später haben Recknagel (Pogg. Ann. Bd. 123), Bosscha (Pogg. Ann. Ergänz.-Band V) und A. Wüllner (Lehrbuch §. 7 u. §. 12) diese Rechnung revidirt und nachgewiesen, dass diese Gleichung noch nicht genügt.

Recknagel's Gleichung lautet:

$$\alpha = 0{\cdot}00018018 + 0{\cdot}0000000094\,T + 0.00000000005\,T^2.$$

Bosscha's Gleichung, deren Form auf abweichenden theoretischen Ansichten beruht, giebt für das Volum bei T^0 den Werth:

$$V_T = V_0 \,.\, e^{0{\cdot}00018077\,T}.$$

Wüllner's Gleichung, von derselben Form, wie jene Recknagel's, lautet:

$$\alpha = 0{\cdot}000181163 + 0{\cdot}000000011554\,T + 0{\cdot}000000000021187\,T^2.$$

Wir geben Wüllner's Gleichung aus den von ihm angeführten Gründen, wegen welcher wir auf sein Lehrbuch verweisen, den Vorzug und theilen nachstehend die von ihm berechnete Tabelle der Ausdehnung des Quecksilbers mit.

Absolute Ausdehnung des Quecksilbers (nach Régnault's Messungen von A. Wüllner berechnet).

Temperatur nach dem Luftthermometer T	Ausdehnung der Volumeinheit von 0^0 bis T^0	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient von 0^0 bis T^0	Wahrer Ausdehnungscoëfficient bei T^0	Temperatur berechnet aus der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers $= T'$	Differenz $T - T'$
0^0	0·000000	0·00000000	0·00018116	0^0	0
20^0	0·003628	0·00018140	0·00018165	19·876	+ 0·124
40^0	0·007266	0·00018166	0·00018219	39·809	+ 0·191
60^0	0·010916	0·00018194	0·00018279	59·805	+ 0·195
80^0	0·014581	0·00018226	0·00018353	79·883	+ 0·117
100^0	0·018253	0·00018253	0·00018411	100	0
140^0	0·025648	0·00018320	0·00018565	140·514	— 0·514
180^0	0·033108	0·00018393	0·00018738	181·383	— 1·383
200^0	0·036864	0·00018432	0·00018832	201·961	— 1·961
240^0	0·044440	0·00018517	0·00019039	243·467	— 3·467
280^0	0·052098	0·00018606	0·00019262	285·421	— 5·421
300^0	0·055961	0·00018653	0·00019381	306·583	— 6·583

11 **Scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, cubische Ausdehnung der Gefässe.** Da nach der §. 9 Seite 39 abgeleiteten Gleichung 1)

$$\gamma + \sigma = \alpha,$$

also

$$\sigma = \alpha - \gamma,$$

also die scheinbare Ausdehnung gleich der absoluten Ausdehnung der Flüssigkeit weniger der cubischen Ausdehnung des Gefässes ist, so reducirt sich, nachdem die absolute Ausdehnung des Quecksilbers bereits bekannt ist, die Frage nach seiner scheinbaren Ausdehnung auf die Frage nach der cubischen Ausdehnung der Glasgefässe. Wie sehr nun aber letztere von Glassorte zu Glassorte, ja sogar beim nämlichen Glase von einem Gefässe zum andern differiren kann, ergiebt sich aus den nachstehenden von Régnault bestimmten mittleren cubischen Ausdehnungscoëfficienten per Grad zwischen 0^0 und 100^0.

Weisses Glas als Röhre	0·000026478
Dasselbe als Kugel von 46 mm Durchmesser . .	0·000025920
„ „ „ „ 33 mm „ . .	0·000025038
Grünes Glas als Röhre	0·000022989
Dasselbe als Kugel von 36 mm Durchmesser . .	0·000021318
Schwedisches Glas als Röhre	0·000023628
Dasselbe als Kugel von 34 mm Durchmesser . .	0·000024408
„ „ „ „ 32 mm „ . .	0·000024108
Schwer schmelzbares französisches Glas als Röhre	0·000021420
Dasselbe als Kugel von 32 mm Durchmesser . .	0·000022419
Krystallglas als Röhre	0·000021018
Dasselbe als Kugel von 39 mm Durchmesser . .	0·000023098

Stark bleihaltiges Glas zeigte die geringsten Ausdehnungen (0·0000214 bis 0·0000227). Ordinäres Natronglas etwas stärkere (0·0000262 bis 0·0000276). Schwer schmelzbares Kaliglas 0·0000249.

Jolly fand für weiches Thüringerglas Ausdehnungscoëfficienten bis über 0·00003.

Nimmt man als grössten Werth 0·00003 und als kleinsten Werth 0·00002, so würde sich hiernach der mittlere scheinbare Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0 und 100° per Grad ergeben zwischen 0·00015253 in 0·00016253.

Daraus geht hervor, dass man von einem bestimmten scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers im Allgemeinen gar nicht sprechen kann, sondern nur mit Beziehung auf ein specielles Gefäss.

Aus den Werthen der obigen Tabelle müssen wir aber auch den Schluss ziehen, dass es nicht ohne Ungenauigkeit angeht, aus dem linearen Ausdehnungscoëfficienten einer Glasröhre auf den cubischen eines daraus hergestellten Gefässes zu schliessen, dass mithin, wenn man genaue Werthe des letztern erzielen will, kein anderer Weg bleibt, als das Gefäss mit Quecksilber zu füllen, dessen scheinbare Ausdehnung zu beobachten und aus dieser und der bekannten absoluten Ausdehnung des Quecksilbers die des Gefässes zu berechnen.

Diese Operation lässt sich nach zweierlei Methoden ausführen, einmal durch Messung des Volumzuwachses in der graduirten Röhre eines Dilatometers, zweitens durch Wägung des ausfliessenden Quecksilbers in einem sogenannten Gewichtsthermometer.

Erste Methode: Das Dilatometer hat nach Régnault die beistehend gezeichnete Form (Fig. 32 a. f. S.), ein Gefäss mit angesetzter Röhre, welche wohl kalibrirt und mit einer Volumtheilung versehen ist. Der angeschmolzene Trichter mit eingeschliffenem Glasstöpsel nimmt austretende Flüssigkeit auf und verhindert ihre Verdampfung während der Wägungen.

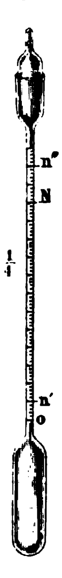
Die auszuführenden Operationen sind folgende:

Man wägt den leeren Apparat (Gewicht P).

Man füllt ihn mit Quecksilber so weit, dass dasselbe, nachdem es auf 0^0 abgekühlt worden, bis zum Theilstriche n'' nahe am oberen Ende der Theilung reicht und wägt wieder (Gewicht P'').

Man lässt etwas Quecksilber durch Erwärmen austreten, so dass es auf 0^0 abgekühlt bis zum Theilstrich n' nahe dem untern Ende reicht. Man wägt wiederum (Gewicht P').

Fig. 32.



Es ist dann offenbar $\frac{P'' - P'}{s}$ = dem Volumen zwischen n' und n'' bei 0^0 (s ist das specifische Gewicht des Quecksilbers bei $0^0 = 13 \cdot 596$), also das Volum zwischen zwei benachbarten Theilstrichen $v_o = \frac{P'' - P'}{s(n'' - n')}$. Aehnlich findet man das Volum des Gefässes bis zum Theilstrich $n' = \frac{P' - P}{s}$, also das Volum des Gefässes bis zum Theilstriche 0: $V_0 = \frac{P' - P}{s} - n' v_0$. Noch zweckmässiger ermittelt man v_o vor dem Ansetzen der Röhre, indem man direct einen Quecksilberfaden von gemessener Länge abwiegt.

Man kennt also jetzt V_0 und v_0 und schreitet zur Messung der scheinbaren Ausdehnung.

Es stehe wiederum bei der Temperatur von 0^0 das Quecksilber beim Theilstriche n', bei einer Temperatur t beim Theilstriche N. Dabei werde der Apparat bis nahe an N in das Bad oder den Dampf von der Temperatur t eingetaucht. Ist nun γ der unbekannte cubische Ausdehnungscoëfficient des Gefässes, so ist das vom Quecksilber bei t^0 erfüllte Volum

$$= (V_0 + N v_0)(1 + \gamma t).$$

Andererseits wissen wir, dass, wenn α der bekannte mittlere absolute Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0 und t ist, dass dessen Volum bei t^0 gegeben ist durch

$$(V_0 + n' v_0)(1 + \alpha t).$$

Es gilt mithin

$$(V_0 + N v_0)(1 + \gamma t) = (V_0 + n' v_0)(1 + \alpha t).$$

In dieser Gleichung ist ausser γ Alles bekannt, also dieses leicht zu berechnen.

Ist die Bestimmung der Grössen V_0, v_0 und γ für ein Dilatometer einmal ausgeführt, so kann dasselbe dann zur Ermittelung des absoluten Ausdehnungscoëfficienten α anderer Flüssigkeiten benutzt werden.

Die zweite Methode unterscheidet sich von der vorigen einfach dadurch, dass man das Quecksilber, welches über den Theilstrich n' hin-

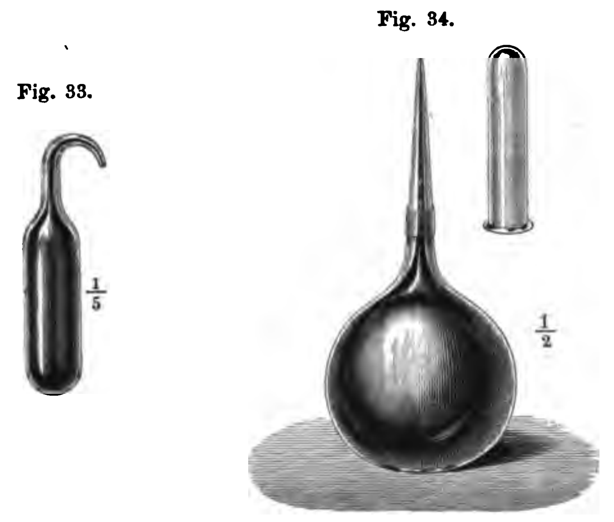
aus sich ausdehnt, ausfliessen lässt und wägt. Zu diesem Zwecke giebt man dem Apparate eine der Formen Fig. 33 oder Fig. 34. Die Operationen sind folgende:

Wägung des leeren Apparates (Gewicht P).

Füllung wie ein Thermometer mit ausgekochtem Quecksilber und Abkühlung auf 0^0, während man die umgebogene Mündung der Röhre in

Fig. 34.

Fig. 33.



Quecksilber taucht. Bei Anwendung des Apparates Fig. 34 wird mit Kork eine Glasröhre aufgesteckt, welche Quecksilber enthält.

Zweite Wägung (Gewicht P'). (Wenn während des Wägens in Folge Ansteigens der Temperatur Quecksilber ausfliesst, muss dasselbe natürlich mitgewogen werden, wozu eben die aufgeschlossene Glaskappe des Apparates (Fig. 34) dient, welche während der Wägungen aufgesetzt wird.

Nun kommt der Apparat in das Bad von t^0, worin er bleibt, bis kein Quecksilber mehr ausfliesst. Eine darauf folgende dritte Wägung des Apparates giebt das Gewicht P''.

Man findet zunächst das Volum des Apparates bei $0^0 = \frac{P' - P}{s}$, wo s das specifische Gewicht des Quecksilbers bedeutet, folglich, wenn γ der unbekannte Ausdehnungscoëfficient des Gefässes, dessen Volum bei $t^0 = \frac{P' - P}{s}(1 + \gamma t)$. Das Gewicht des bei t^0 zurückgebliebenen Quecksilbers ist $P'' - P$, dessen Volum bei t^0 beträgt: $\frac{P'' - P}{s}(1 + \alpha t)$, mithin gilt die Gleichung:

$$(P'' - P)(1 + \alpha t) = (P' - P)(1 + \gamma t),$$

woraus sich γ leicht berechnen lässt. Ist dasselbe einmal bekannt, so

kann dann nach derselben Methode der absolute Ausdehnungscoëfficient α für eine andere Flüssigkeit bestimmt werden.

12 **Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers als Maass der Temperatur.** Kehren wir jetzt zu der Frage zurück, ob und in wie weit wir berechtigt sind, das gewöhnliche Quecksilberthermometer als ein verlässliches Messinstrument der Temperatur zu betrachten. Wir wollen dabei einstweilen voraussetzen, dass wir die Ausdehnungscoëfficienten von Quecksilber und Glas mittelst eines andern als durchaus richtig angenommenen Thermometers (etwa mittelst eines Luftthermometers) bestimmt hätten. Suchen wir also eine Relation zwischen der an der Scala des Quecksilberthermometers abgelesenen Anzahl von Graden und der wirklichen Temperatur, die das Thermometer dabei besitzt.

Es bedeute V_0 das Volum des Quecksilbers und des Gefässes bis zur Nullmarke bei der Temperatur 0° C.
„ „ v_0 das Volum zwischen zwei Theilstrichen bei 0°.
„ „ t eine beliebige anderweitig richtig gemessene Temperatur.
„ „ n die bei der Temperatur t am Quecksilberthermometer abgelesene Anzahl Grade.
„ „ α_{100}, γ_{100} die mittleren Ausdehnungscoëfficienten von Quecksilber und Glas zwischen 0° und 100°.
„ „ α_t, γ_t die mittleren Ausdehnungscoëfficienten von Quecksilber und Glas zwischen 0° und t°.

Das wirkliche Volum des Quecksilbers, welches bei 100° über die Nullmarke des Thermometers emporsteigt, beträgt:

$$V_0\,(1 + 100\,\alpha_{100}) \;-\; V_0\,(1 + 100\,\gamma_{100}).$$

Dieses Volum wird gemessen mittelst des Volums zwischen zwei Theilstrichen, welches bei 100° beträgt:

$$v_0\,(1 + 100\,\gamma_{100}).$$

Die Anzahl der bei 100° von dem Quecksilber über der Nullmarke erfüllten Grade ist daher gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{V_0\,(1 + 100\,\alpha_{100}) - V_0\,(1 + 100\,\gamma_{100})}{v_0\,(1 + 100\,\gamma_{100})} = 100\,\frac{V_0}{v_0}\,\frac{\alpha_{100} - \gamma_{100}}{1 + 100\,\gamma_{100}}.$$

Diese Anzahl ist aber $= 100$ zu setzen, da die Scala eben so angefertigt wurde, dass der bei 100° vorstehende Quecksilberfaden 100 Grade umfasst.

Zeigt nun bei einer beliebigen andern Temperatur t das Thermometer n-Grade, so muss ebenfalls gelten:

$$\frac{V_0\,(1 + t\,.\,\alpha_t) \;-\; V_0\,(1 + t\,\gamma_t)}{v_0\,(1 + t\,\gamma_t)} = t\,\frac{V_0}{v_0}\,\frac{\alpha_t - \gamma_t}{1 + t\,\gamma_t} = n.$$

Die Benutzung des Quecksilberthermometers beruht nun auf folgender Proportion:

$$n : 100 = \frac{t(\alpha_t - \gamma_t)}{1 + t\gamma_t} : \frac{100(\alpha_{100} - \gamma_{100})}{1 + 100\gamma_{100}},$$

(der Factor $\frac{V}{v}$ fällt nämlich aus) mithin ist

$$n = t\,\frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}} \cdot \frac{1 + 100\gamma_{100}}{1 + t\gamma_t}.$$

Der letztere Factor ist so nahe $= 1$ (siehe S. 39), dass er ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden kann, so dass also bleibt:

$$n = t \cdot \frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}}.$$

Die Angaben des Quecksilberthermometers stimmen also nur dann mit der wirklichen Temperatur überein, wenn die Differenz der mittleren Ausdehnungscoëfficienten (per Grad) von Quecksilber und Glas für alle Temperaturen constant bleibt, denn nur dann ist $\frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}}$ stets gleich 1, also $n = t$.

Untersuchen wir nun, unter welchen Bedingungen dies der Fall ist. Die beiden Ausdehnungscoëfficienten sind im Allgemeinen von der Temperatur abhängig und durch die Gleichungen gegeben:

$$\alpha_t = a + bt + ct^2 + \ldots.$$
$$\gamma_t = a_1 + b_1 t + c_1 t^2 + \ldots.$$

daher:

$$\alpha_t - \gamma_t = a - a_1 + (b - b_1)\,t + (c - c_1)\,t^2 + \ldots.$$

Man ersieht sofort, dass die Differenz der beiden Ausdehnungscoëfficienten nur dann für alle Werthe von t constant bleibt, wenn $b = b_1$, $c = c_1$ u. s. f. Da dies im Allgemeinen durchaus nicht genau der Fall ist, so folgt daraus:

1) Die Angaben des Quecksilberthermometers weichen im Allgemeinen von den Angaben des Luftthermometers, welches bei der Bestimmung der Ausdehnungscoëfficienten benutzt und als richtig angenommen wird, ab.

2) Die Richtigkeit, also auch die Uebereinstimmung der Quecksilberthermometer unter sich hängt nicht von der Grösse der Ausdehnungscoëfficienten des Glases, sondern von dem Umstande ab, dass die Aenderung der Ausdehnungscoëfficienten der Glassorten mit der Temperatur nach demselben Gesetze erfolge, wie die des Quecksilbers.

Der letztere Satz ist wohl zu beachten. Es wäre demnach ein Irrthum, anzunehmen, dass zwei Quecksilberthermometer desto mehr von

einander differiren müssten, je mehr die Ausdehnungscoëfficienten ihrer Glassorten von einander verschieden sind. Sie können trotz dieser Verschiedenheit vollständig übereinstimmen.

Nehmen wir beispielsweise zwei Thermometer, deren Glassorten die Ausdehnungscoëfficienten $\gamma = 0{\cdot}00002$ und $\gamma' = 0{\cdot}00003$, welche ungefähr den äussersten in Wirklichkeit vorkommenden Grenzen entsprechen, besitzen. Den absoluten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers nehmen wir $\alpha = 0{\cdot}00018$ an.

Es sind dann die beiden scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten $\sigma = 0{\cdot}00016$ und $\sigma' = 0{\cdot}00015$, die scheinbaren Ausdehnungen verhalten sich also wie 16 zu 15. Machen wir beide Thermometer mit genau gleich grossen Gefässen und gleich engen Röhren, so werden die bei 100^0 über den Nullpunkt hinausreichenden Quecksilberfäden Längen im Verhältniss von 16 zu 15 besitzen. Da wir aber die Grösse der Grade proportional diesen Längen auftragen, so kann daraus keine Verschiedenheit in den Gradablesungen entspringen. Die Verschiedenheit in der Grösse der beiden Glasausdehnungen hat also keinen andern Einfluss, als etwa eine verschiedene Grösse der Gefässe, oder eine verschiedene Weite der Röhren; sie macht die Thermometer verschieden lang, aber nicht verschieden zeigend.

Ganz anders verhält es sich, wenn die Glasausdehnung mit der Temperatur in anderm Verhältnisse als beim Quecksilber sich ändert; dann müssen die Thermometer ausser bei 0 und bei 100, wo man sie willkürlich gleich bezeichnet hat, von einander abweichen, da das Verhältniss 16 : 15 ein anderes werden muss.

Ueber die Grösse der hierdurch möglicherweise herbeigeführten Abweichungen werden wir später an geeigneter Stelle ausführlicher berichten. Hier genüge vorläufig die Angabe, dass dieselben zwischen 0^0 und 100^0 kaum über 0·2 Grade, hingegen über 100^0 viel mehr, bei 350^0 sogar über 10 Grade betragen können.

Das Gewichtsthermometer, dessen Gestalt wir bereits §. 11, Fig. 33 u. 34 kennen gelernt haben, beruht ebenfalls auf der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers. Um jedoch aus den Wägungen des ausgeflossenen Quecksilbers die Temperatur in derselben Weise, wie beim gewöhnlichen (Röhren) Thermometer zu erhalten, darf man nicht etwa die Temperaturerhöhungen den ausgeflossenen Quecksilbermengen proportional setzen, sondern man muss folgendermaassen verfahren:

Es sei P_0 das Gewicht des Quecksilbers, welches bei 0^0 das Gefäss erfüllt, dessen Volum V_0 ist.

Es sei P_{100} das Gewicht des Quecksilbers, welches bei 100^0 das Gefäss erfüllt, dessen Volum V_{100} ist.

Es sei P_t das Gewicht des Quecksilbers, welches bei t^0 das Gefäss erfüllt, dessen Volum V_t ist.

Wir setzen ferner $P_0 - P_{100} = p_{100}$, $P_0 - P_t = p_t$, V'_{100}, V'_t seien die Volumina des Quecksilbers bei 100^0 und bei t^0.

Da wir die Temperatur durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers messen, so ist

$$t = 100 \frac{\frac{V'_t - V_t}{V_t}}{\frac{V'_{100} - V_{100}}{V_{100}}}.$$

Führt man nun statt dieser Volumina die Gewichte ein, so gelangt man zu der Formel:

$$t = 100 \frac{\frac{p_t}{P_0 - p_t}}{\frac{p_{100}}{P_0 - p_{100}}} = 100 \frac{p_t (P_0 - p_{100})}{p_{100} (P_0 - p_t)},$$

setzt man den constanten Coëfficienten $100 \frac{P_0 - p_{100}}{p_{100}} = k$, so erhält man die zu bestimmenden Temperaturen aus der Gleichung

$$t = k \cdot \frac{p_t}{P_0 - p_t}.$$

Dem Gewichtsthermometer kommt wegen der Glasausdehnung dieselbe Unsicherheit zu wie dem Scalenthermometer; da es überdies unbequem im Gebrauche ist, so ist es als Temperaturmesser fast ganz ausser Anwendung gekommen und dient demnach der Apparat Fig. 33 und Fig. 34 meistens nur zur Messung der Ausdehnung anderer Flüssigkeiten, nachdem vorher die Glasausdehnung in der §. 11 beschriebenen Weise bestimmt worden ist.

Die Fehlerquellen des Quecksilberthermometers, Kalibrirmethoden. 13 Da Temperaturbestimmungen nicht allein in der Wärmelehre, sondern bei fast allen andern physikalischen Messungen vorkommen und in den meisten Fällen mittelst des Quecksilberthermometers ausgeführt werden, so halten wir es nicht für unzweckmässig, die Behandlungsweise dieses wichtigen Instrumentes und die dabei anzubringenden Vorsichtsmaassregeln und Correctionen etwas ausführlicher zu besprechen, als sonst in Lehrbüchern zu geschehen pflegt.

Hat man an einem Quecksilberthermometer eine Temperatur abgelesen, so kann dieselbe aus den folgenden Ursachen fehlerhaft sein:

1. Wegen eines Ablesefehlers.
2. Wegen fehlerhaften Kalibers resp. fehlerhafter Eintheilung.
3. Wegen unrichtiger Bestimmung oder Verschiebung der Fundamentalpunkte.
4. Wegen des Einflusses eines äussern oder innern Druckes.
5. Wegen des vorstehenden Fadens.
6. Wegen Zurückbleibens oder todten Ganges.
7. Wegen des Einflusses der Glasausdehnung.

Wir wollen diese Fehlerquellen nach einander kennen lernen:

1. Ein Ablesefehler entsteht am ehesten durch eine schiefe Schaurichtung, insbesondere, wenn die Scala weit vom Quecksilberfaden entfernt ist. Man vermeidet einen solchen Parallaxenfehler durch Benutzung eines Spiegels (Bd. II, 1. Abth., S. 45) oder besser eines Ablesefernrohrs. Sind die Theilstriche nur fein genug, so wird ein geübter Beobachter stets auf $\frac{1}{10}$ einer Abtheilung genau schätzen. Es ist also, da man ein feines Thermometer leicht in Zehntelgrade eintheilen kann, ein Ablesefehler über $\frac{1}{100}$ Grad wohl zu vermeiden. Es ist ganz überflüssig, die Ablesegenauigkeit noch weiter zu treiben, da andere unvermeidliche Fehler doch keine grössere Genauigkeit zu erreichen gestatten.

2. Fehler im Kaliber oder in der Eintheilung. Die Eintheilung der Thermometerröhre soll eine Volumstheilung sein; ist die Röhre überall genau gleich weit, so genügt demnach eine richtige Längentheilung. Da aber solche Röhren leider selten von genügender Länge zu erhalten sind, so muss entweder die Theilung den Ungleichheiten des Kalibers angepasst oder an den Ablesungen eine Correction angebracht werden. Im ersten Falle giebt es wiederum zwei verschiedene Methoden.

Nach der ersten Methode wird die Röhre vor dem Anblasen des Gefässes getheilt. Man verschiebt einen Quecksilberfaden von Strecke zu Strecke, bezeichnet die Endpunkte derselben und theilt dann jede dieser Strecken in eine gleich grosse Anzahl Theile, welche dann wenigstens nahe gleiche Volumina enthalten. Natürlich ist es aber dann nicht möglich, das angeblasene Gefäss genau so gross zu treffen, dass die vorher fertige Theilung mit der Celsiusscala zusammenfällt. Man muss vielmehr jede Ablesung erst mittelst einer Gleichung von der Form

$$t = (n - z)\, r$$

auf Celsiusgrade umrechnen, wobei n die abgelesene Zahl, z die Lage des Eispunktes und r einen Reductionsfactor bedeuten. z wird direct im Eise beobachtet; ist dann s die Ablesung beim Siedepunkte T (oder irgend einer andern genau bestimmten Temperatur), so entsprechen $s - z$ Abtheilungen des Thermometers T Grade, mithin einer Abtheilung $\dfrac{T}{s - z} = r$ Grade. Man nennt solche Instrumente Thermometer mit willkürlicher Scala.

Nach der zweiten Methode wird die definitive Kalibrirung und Eintheilung der Röhre erst nach der Füllung und sonstigen Vollendung des Thermometers vorgenommen. In diesem Falle kann die Scala nach Celsius angefertigt werden.

Sei dieselbe wie immer ausgeführt, auf jeden Fall ist es Aufgabe des Physikers, sich zu überzeugen, ob das fertige Thermometer eine richtige Scala besitzt, um im Bedarfsfalle eine Correction anbringen zu können. Hierzu dient die

Kalibrirung des Thermometers mittelst abgetrennter Fäden. Dieselbe geschieht nach mehreren Methoden, unter welchen die von Gay-Lussac, Rudberg, Hällström, Egen und Bessel am bekanntesten sind. Wir haben hier nicht Raum genug, dieselben eingehend zu beschreiben und verweisen diesbezüglich auf die ausgezeichnete Darstellung in dem Werke: Arthur von Oettingen: „Ueber die Correction der Thermometer, insbesondere über Bessel's Kalibrirmethode."

Die von A. v. Oettingen vervollständigte Bessel'sche Methode ist die beste, freilich auch ziemlich zeitraubend. Schneller zum Ziele führt die ebenfalls sehr gute Methode von Hällström. Gay-Lussac's und Rudberg's Methoden dienen weniger zur Auffindung der Correctionen als zur vorherigen Kalibrirung der Röhre.

Die Abtrennung eines Quecksilberfadens gelingt am sichersten auf folgende Weise:

Man stellt das Thermometer vertical mit dem Gefäss nach aufwärts und stösst dasselbe vorsichtig auf die Unterlage. Das Quecksilber fliesst herunter, füllt die ganze Röhre, wogegen am obern Ende des Gefässes eine Vacuumblase entsteht. Richtet man nun rasch das Thermometer in eine schiefe Lage, so dass das Gefäss nach abwärts steht, so steigt die Vacuumblase an die Eintrittsstelle der Röhre und verschwindet daselbst, indem das Quecksilber zurückfliesst. Durch eine geeignete Erschütterung ist man dann meistens im Stande, den Quecksilberfaden vom übrigen Quecksilber im Gefässe weg weiter in die Röhre hineinzuschleudern. Nun handelt es sich noch darum, dem Faden die gewünschte Länge zu geben. Auch dies gelingt nach einiger Uebung meistens leicht mit Hilfe des Umstandes, dass die Trennung des wieder vereinigten Quecksilbers fast immer an jener Stelle der Röhre erfolgt, wo die letzte Vereinigung stattfand.

Man erwärmt zunächst nach dem Abtrennen des Fadens das Gefäss so weit, dass das dortige Quecksilber bis in die Röhre reicht, lässt dasselbe mit dem Faden zusammenfliessen und merkt sich in diesem Momente den Stand der Quecksilberkuppe. Will man dann einen um x Grade kürzeren Faden, so lässt man um x Grade durch Abkühlung sinken und trennt wieder durch geeignete Erschütterung. Umgekehrt erwärmt man vorher, wenn der Faden länger werden soll. Es gelingt auf diese Weise, den Fäden bis auf Bruchtheile einer Abtheilung genau die gewünschte Länge zu geben. Nur sehr kurze Fäden abzutrennen und weiter zu bewegen ist meistens schwierig.

Beispiel nach Rudberg's Methode. Es sei ein Thermometer zwischen 0 und 100, welche Punkte vorläufig als richtig angenommen werden, zu untersuchen. Man verschafft sich einen Faden von nahe 50 Graden Länge, setzt denselben mit dem untern Ende genau an 0 an und beobachtet das obere Ende, es reiche beispielsweise bis 51·0, hierauf setzt man das obere Ende genau an 100 an und findet das untere Ende bei 50·2. Dann ist der wahre Punkt 50 bei $\frac{51 \cdot 0 + 50 \cdot 2}{2} = 50 \cdot 6$ gelegen. Man hat also, so oft man 50·6 abliest, dafür 50 zu setzen. Die Correction in der nächsten Nähe von 50 ist also — 0·6.

Dieses Verfahren wird durch Wiederholung controlirt und aus mehreren Bestimmungen das Mittel genommen. Man könnte nun nach demselben Verfahren mittelst eines halb so langen Fadens die Punkte 25 und 75 prüfen, allein besser verfährt man, indem mau jetzt einen Faden von nahe $33^1/_3$ Graden abtrennt und mittelst desselben zunächst die Dritteltheilung in folgender Weise prüft:

Der Faden reiche:

von 0 bis 33·6,
von 33 bis 66·8, also von 33·6 bis 67·4,
von 66 bis 99·7, „ „ 67·4 bis 101·1.

Mithin ist die wahre Länge des Fadens $\frac{101 \cdot 1}{3} = 33 \cdot 7$ Grade.

Statt 33·6 ist also zu setzen 33·7, also die Correction = + 0·1.

Statt 67·4 ist also zu setzen 2 mal 33·7 = 67·4, d. h. die Correction ist = 0.

Jetzt betrachten wir diesen Faden vom Theilstriche 50 an nach aufwärts und abwärts:

Er reiche dabei von 50 bis 15·5, also von 50·6 bis 16·1,
„ „ „ „ 50 bis 83·4, „ „ 50·6 „ 84·0.

Statt 16·1 ist daher zu setzen 50 — 33·7 = 16·3, also die Correction = + 0·2.

Statt 84·0 ist daher zu setzen 50 + 33·7 = 83·7, also die Correction = — 0·3.

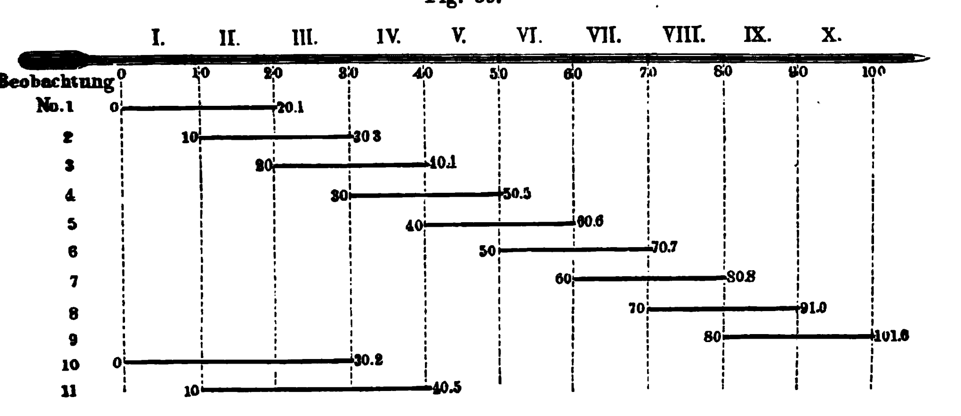
Mithin gelangen wir zu folgender Correctionstabelle:

Abgelesene Temperatur	Correct.	Corrigirte Temperatur
0	0	0
16	+ 0·2	16·2
33	+ 0·1	33·1
50	— 0·6	49·4
67	0	67·0
84	— 0·3	83·7
100	0	100

Wollte man nun noch in kleineren Intervallen die Correction ausmitteln, so würde dies mit einem Faden von nahe $\frac{5}{12}$, dann von $\frac{11}{24}$ der ganzen Länge ausführbar sein.

Beispiel nach Hällström's Methode mittelst zweier Fäden. Es sei das Thermometer, Fig. 35, von 0 bis 100 von 10 zu 10 Graden

Fig. 35.



zu corrigiren. Wir wollen die Abtheilungen 0 bis 10, 10 bis 20 u. s. f. mit I, II, III u. s. f. bezeichnen. Es werden im Ganzen elf Beobachtungen gemacht, neun mit einem Faden von nahe 20, zwei mit einem Faden von nahe 30 Graden Länge. Die Fäden werden stets unten an die Zehnerstriche angesetzt und dann ihr oberes Ende abgelesen. Das Schema, Fig. 35, giebt eine Uebersicht der Fadenstellungen und Ablesungen. Der Umstand, dass zwei benachbarte Fadenstellungen stets ein Stück gemeinsam haben, daher die beiden Reste ebenfalls gleiches Volumen besitzen, gestattet aus den ersten neun Beobachtungen die relativen Volumina der Abtheilungen I, III, V, VII und IX unter sich, sowie die der Abtheilungen II, IV, VI, VIII und X unter sich zu ermitteln. Die Brücke zwischen den geraden und ungeraden Abtheilungen wird durch die Beobachtungen 10 und 11 gewonnen, da sie gestatten, I mit IV zu vergleichen. Man reducirt also zuerst alle ungeraden Abtheilungen auf I, dann alle geraden auf IV und hierdurch auch auf I. Giebt nun die Summe der nach diesem Maasse gemessenen Abtheilungen 100 $\pm m$ Grade, so braucht man nur zu den relativen Werthen der Abtheilungen je $\mp \frac{m}{10}$ zu addiren, um die absoluten Werthe derselben und daraus die Correctionen zu erhalten.

Die Rechnung des gewählten Beispiels ist also folgende:

Aus Beobachtung Nro.	ergiebt sich		
1 und 2	I = III + 0·3 — 0·1,	folglich	III = I — 0·2
3 „ 4	III = V + 0·6 — 0·4	„	V = III — 0·2 = I — 0·4
5 „ 6	V = VII + 0·7 — 0·6	„	VII = V — 0·1 = I — 0·5
7 „ 8	VII = IX + 1·0 — 0·8	„	IX = VII — 0·2 = I — 0·7
10 „ 11	I = IV + 0·5 — 0·3	„	IV = I — 0·3
2 „ 3	II = IV + 0·4 — 0·3	„	II = IV + 0·1 = I — 0·2
4 „ 5	IV = VI + 0·6 — 0·6	„	VI = IV = I — 0·3
6 „ 7	VI = VIII + 0·8 — 0·7	„	VIII = VI — 0·1 = I — 0·4
8 „ 9	VIII = X + 1·6 — 1·0	„	X = VIII — 0·6 = I — 1·0

Setzen wir nun vorläufig I = 10, so erhält man folgende relative und daraus die daneben stehenden absoluten Werthe in Graden:

Relative Werthe	Absolute Werthe
I = 10	I = 10·4
II = 10 — 0·2	II = 10·2
III = 10 — 0·2	III = 10·2
IV = 10 — 0·3	IV = 10·1
V = 10 — 0·4	V = 10·0
VI = 10 — 0·3	VI = 10·1
VII = 10 — 0·5	VII = 9·9
VIII = 10 — 0·4	VIII = 10·0
IX = 10 — 0·7	IX = 9·7
X = 10 — 1·0	X = 9·4
Summa = 100 — 4·0	Summa = 100·0

$$\frac{4·0}{10} = 0·4.$$

Daraus folgt die Correctionstabelle:

Abgelesene Temperatur	Correction	Corrigirte Temperatur
0	0	0
10	+ 0·4	10·4
20	+ 0·6	20·6
30	+ 0·8	30·8
40	+ 0·9	40·9
50	+ 0·9	50·9
60	+ 1·0	61·0
70	+ 0·9	70·9
80	+ 0·9	80·9
90	+ 0·6	90·6
100	0	100·0

Aus diesen Correctionswerthen wird in gewöhnlicher Weise für die zwischenliegenden Punkte die zugehörige Correction interpolirt. Das

vorliegende Beispiel stellt ein ziemlich fehlerhaftes nur in ganze Grade getheiltes Thermometer dar. Bei feineren Instrumenten müssen natürlich die hundertel Grade berücksichtigt werden. Wollte man die Correctionen von 5 zu 5 Graden erhalten, so würde man sich beispielsweise zweier Fäden von 20 und 25 Graden Länge bedienen.

Bessel's Methode beruht auf der Anwendung einer grösseren Anzahl von Fäden. Wir legen jedoch auf eine weitere Verfeinerung der Kalibrirmethode deshalb weniger Gewicht, weil die dadurch angestrebte Genauigkeit durch die Fehler, welche von der Glasausdehnung kommen, illusorisch gemacht wird und sich deshalb ein anderes, später zu beschreibendes, Verfahren mehr empfiehlt. Es genügt in diesem Falle, sich durch Beobachtung eines allmälig verschobenen Fadens zu überzeugen, dass das Kaliber keine grösseren, insbesondere keine plötzlichen Aenderungen zeige.

Die Fehlerquellen des Quecksilberthermometers (Fortsetzung), die Fundamentalpunkte. 14

3. Die Fehler wegen unrichtiger Bestimmung oder nachträglicher Verschiebung der Fundamentalpunkte.

Die Nullpunktsbestimmung kann zu niedrig ausfallen:

a) wenn der Schnee oder das Eis nicht rein sind, da die Gegenwart löslicher Substanzen den Schmelzpunkt erniedrigt;
b) wenn das Eis unter Null abgekühlt war und man nicht lange genug bis zum Eintritt der Schmelztemperatur gewartet hat.

Die Nullpunktsbestimmung kann noch leichter zu hoch ausfallen:

c) wenn sich zu viel Schmelzwasser angesammelt hat, welchem durch Leitung höhere Temperatur ertheilt wurde;
d) wenn sich um die Röhre herum ein Luftcanal gebildet hat.

Ohne Einfluss sind Form und Material des Gefässes, ohne merklichen directen Einfluss ist die Aenderung des Luftdrucks, insofern die Schmelztemperatur dadurch nicht messbar alterirt wird. Ueber den indirecten Einfluss des Luftdrucks folgt später Näheres.

Die Siedepunktsbestimmung wird vor Allem vom Luftdruck stark beeinflusst.

Wir kommen auf diesen Punkt in der Lehre von der Spannkraft der Dämpfe zurück; hier genüge vorläufig die Mittheilung der Gleichung:

$$t = 100^0 + 0{\cdot}0375^0\,(h - 760),$$

worin t die Temperatur des Dampfes siedenden Wassers beim Luftdruck h (in Millimetern) bedeutet.

Man hat also stets den Barometerstand zu beobachten, auf 0^0 zu reduciren (mittelst der Gleichung $h_0 = \frac{h_t}{1 + 0{\cdot}00018\,t}$, wo t die Quecksilbertemperatur bedeutet) und durch Einsetzung des Werthes h_0 in obige Gleichung das zugehörige t zu berechnen.

Ausserdem wird der Siedepunkt zu niedrig gefunden:

a) wenn der Dampf zu langsam entwickelt wird oder sich Luftströme beimischen;

b) wenn flüchtige Substanzen dem Wasser beigemischt sind (Ammoniak).

Der Siedepunkt kann zu hoch ausfallen:

c) wenn das Thermometer direct ins Wasser taucht oder davon bespritzt wird, insbesondere dann, wenn das Wasser lösliche Stoffe enthält oder nicht in Metallgefässen siedet;

d) wenn die Gefässwände oberhalb des Wasserniveaus über den Siedepunkt erhitzt werden;

e) wenn der Dampf so rasch entwickelt wird, dass im Siederaum der Druck merklich höher ist, als ausserhalb.

Hat man die Fehlerquellen a bis e vermieden, so erhält man wegen des Einflusses des Luftdruckes dennoch im Allgemeinen einen von 100° verschiedenen Punkt t. Ist die Scala erst anzufertigen, so muss eben dann das Intervall zwischen 0 und t nicht in 100, sondern in t Grade getheilt werden, resp. die Theilung ist so einzurichten, dass sie bei t übereinstimmt.

Ist, wie in der Regel der Fall sein wird, eine vorher fertige Scala zu corrigiren, so verfährt man folgendermaassen: Es sei der im Dampf von der Temperatur t abgelesene Stand s, der Stand im Eis sei z, dann entsprechen $s - z$ Abtheilungen des Thermometers t Graden, also eine Division $\frac{t}{s - z} = r$ Graden.

Zeigt dann das Thermometer n Grade, so ist die zugehörige Temperatur $(n - z)\, r$ Grade. Man behandelt also das Thermometer wie ein solches mit willkürlicher Scala (Seite 54). Die Correction wegen des Kalibers ist vorher an n anzubringen.

Beispiel: Das im vorigen Paragraphen kalibrirte Thermometer habe im Dampfe bei 750 mm Druck die Ablesung 100·9°, im Eise die Ablesung 0·3° gegeben.

Wir finden zuerst die Siedetemperatur $t = 100 + 0{\cdot}0375\,(750 - 760) = 100 - 0{\cdot}375 = 99{\cdot}625^0$.

Also sind $100{\cdot}9 - 0{\cdot}3 = 100{\cdot}6$ Abtheilungen des Thermometers gleich 99·625 Graden, mithin eine Abtheilung $= \frac{99{\cdot}625}{100{\cdot}6} = 0{\cdot}99$ Graden, also $r = 0{\cdot}99$ (d. i. der Reductionsfactor).

Mit diesem Thermometer habe man eine Temperatur $= 75{\cdot}5^0$ abgelesen. Aus der Correctionstabelle Seite 58 entnimmt man nun zunächst die Kalibercorrection, welche $+ 0{\cdot}9$ beträgt, so dass man also $75{\cdot}5 + 0{\cdot}9 = 76{\cdot}4$ erhält. Die wegen der unrichtigen Lage der Fundamentalpunkte corrigirte Temperatur ist dann $(76{\cdot}4 - 0{\cdot}3)\, 0{\cdot}99 = 75{\cdot}339$ oder abgerundet 75·34 Grade.

Man findet häufig vorgeschrieben, diese letztere Correction mit der ersteren unter Einem auszumitteln, indem man gleich bei der Kalibration statt die Punkte 0 und 100 als richtig anzunehmen, die corrigirten Werthe benutzen soll. Allein dies ist unzweckmässig, weil die erstere Correction ein für allemal gilt, die letztere aber ihren Betrag fortwährend wechselt. Dies führt uns auf:

Die Verschiebung der Fundamentalpunkte, insbesondere des Eispunktes.

Die allergefährlichste Fehlerquelle des Quecksilberthermometers beruht auf der Erscheinung, dass die Fundamentalpunkte desselben, insbesondere der Eispunkt, nicht unveränderlich bleiben, so dass hierdurch nicht allein die Nullpunktscorrection s, sondern auch der Reductionsfactor r geändert werden.

Zahlreiche Physiker, wie Egen, Despretz, Munke, Henrici, Pierre, Régnault, Welsh, Recknagel, A. v. Oettingen, Wild und zuletzt J. Pernet (Beiträge zur Thermometrie, München 1875, wo man auch die einschlägige Literatur zusammengestellt findet), haben hierüber sorgfältige Untersuchungen angestellt. Wir wollen versuchen, die wichtigsten Resultate derselben im Nachfolgenden zusammenzufassen.

Erhitzt man ein Thermometer von 0 Grad an auf eine höhere Temperatur, z. B. auf 100^0, und lässt es einige Zeit in dieser verweilen, so erleidet dessen Glashülle eine gewisse Ausdehnung. Kühlt man sodann rasch, aber nicht plötzlich, wiederum auf 0^0 ab, so wird nicht der ganze Betrag der Ausdehnung sogleich aufgehoben, sondern es bleibt ein kleiner Rest derselben noch eine Zeit lang fortbestehend und folgt nur träge dem Abhängigkeitsgesetz von der Temperatur. Man heisst diese Erscheinung Nachwirkungsdilatation. Hat daher das Thermometer auch, nachdem es erhitzt worden, wenige Minuten nach dem Eintauchen ins Eis dessen Temperatur vollständig angenommen, so zeigt es dennoch jetzt einen niedrigeren Stand, als es vor dem Erhitzen beim Eintauchen ins Eis gezeigt hatte, weil das noch ausgedehnte Gefäss eine Quantität des Quecksilbers aus der Röhre in sich aufnimmt. Schon einige Minuten später erreicht der Stand des Quecksilbers ein Minimum, bald darauf steigt derselbe wieder, anfangs rascher, dann langsamer und nach Verlauf von mehreren Stunden, manchmal erst nach Tagen oder Monaten wird der Eispunkt constant. Langsames Erkaltenlassen hat viel geringere Erniedrigung (Depression) des Eispunktes zur Folge als rasches. Länger fortgesetztes insbesondere aber unterbrochenes Erhitzen dagegen gestattet die Depression manchmal noch etwas weiter zu treiben. Immer aber gelangt man durch Wiederholung des Verfahrens zu einem nicht weiter zu überschreitenden Minimum des Eispunktes, welcher dann der maximal deprimirte Eispunkt genannt wird.

Lässt man dann das Thermometer so lange im Eise, bis dessen Stand sich nicht mehr ändert, so ist die Wirkung der Erwärmung vor-

übergegangen und der letzte Rest abnormaler Ausdehnung verschwunden. Den dann beobachteten Eispunkt nennt man nach Pernet den zeitigen Eispunkt.

Der maximal deprimirte Eispunkt hängt von der Erhitzungstemperatur und deren Dauer ab und zwar ist die Depression, d. i. die Differenz zwischen dem deprimirten und dem zeitigen Eispunkte, wie Pernet gezeigt hat, ziemlich nahe dem Quadrat der Temperatur proportional falls die Erwärmung lange genug gedauert hat.

Die Depression kann nach Erwärmungen bis über 300 Grade sehr beträchtlich sein, nämlich mehrere Grade betragen, beim Erwärmen bis 100° beträgt sie meist nur einige Zehntelgrade, beim Erwärmen bis 50° nur noch Hundertel, aber selbst das Erwärmen bis zu den Zimmertemperaturen bringt noch eine sehr kleine, aber nachweisbare Depression des Eispunktes hervor.

Es giebt also für ein und dasselbe Thermometer keinen allgemein giltigen maximal deprimirten Eispunkt, wohl aber giebt es einen solchen für eine bestimmte vorausgegangene Temperatur, z. B. für die Temperatur 100°.

Der zeitige Eispunkt (und mit ihm der maximal deprimirte Eis- und Siedepunkt) ist ausserdem einer allmäligen Veränderung im Laufe von Monaten und Jahren unterworfen. Da nämlich das Thermometergefäss bei seiner Anfertigung bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wurde, so hat es dabei eine sehr starke dauernde Ausdehnung erlitten, die sich anfangs rascher, später langsamer reparirt, weshalb sich der Eispunkt neuer Thermometer noch lange Zeit hindurch erhöht. Die Thermometerfabrikanten geben deshalb häufig dem Nullpunkt eine um 0·3 Grade höhere Lage, damit der Eispunkt sich später demselben nähere. Diese Veränderung scheint ausserdem auch durch den Einfluss des Luftdruckes auf die Gefässwände befördert zu werden. Würde man also auch ein Thermometer fortwährend im schmelzenden Eise belassen, so bliebe sein Eispunkt nach Monaten doch nicht ganz constant und deshalb ist auch derjenige Eispunkt, auf welchen es nach vorübergehenden geringeren Erwärmungen zurückkommt, mit der Zeit veränderlich (weshalb er eben der zeitige genannt wurde).

Die besprochene Depression wirkt, da sie eben von einer dauernden Erweiterung der Glashülle herkommt, natürlich auch auf die Lage des Siedepunktes ein. Erhitzt man daher ein Thermometer bedeutend über 100°, so ist nachher der Siedepunkt merklich tiefer gelegen als vorher. Es ist nun klar, dass auch das Erhitzen auf 100° selbst eine, wenn auch geringere, deprimirende Wirkung auf den Siedepunkt haben muss. Dieselbe wird jedoch in der Regel übersehen, da man meistens längere Zeit sieden lässt, bevor man den Siedepunkt abliest und daher den noch nicht deprimirten Siedepunkt, der nur einige Minuten oder noch kürzer andauert, gar nicht beobachtet. Der überhaupt beobachtete Siedepunkt ist also in der Regel bereits der deprimirte

Siedepunkt. Daher erklärt es sich auch, dass der Siedepunkt eines Thermometers, welches man nicht über 100⁰ erhitzt, fast ganz constant bleibt und nur jene geringen, allmäligen Veränderungen erleidet, welche wir von der Erhitzung bei der Anfertigung und vom Einfluss des Luftdruckes herleiten.

Welchen Eispunkt sollen wir nun neben diesem Siedepunkte benutzen, um die Scala des Thermometers zu construiren resp. zu corrigiren?

Die Entscheidung wird davon abhängen, welcher Eispunkt am ehesten als constant anzusehen ist. Dies ist nun nach Pernet's eingehenden Untersuchungen der für 100⁰ maximal deprimirte Eispunkt, dessen Abstand vom Siedepunkt (der ja auch für 100⁰ deprimirt ist) als constant anzusehen ist. Es ist offenbar nicht genau, zur Zusammenstellung mit dem Siedepunkte denjenigen Eispunkt zu wählen, welchen das Thermometer nach längerer Ruhe angenommen hat, denn je nach der Zeit, die seit der letzten Erwärmung verflossen ist, hat sich das Thermometer von seiner Depression um einen grössern oder kleinern Theil wiederum erholt. Dagegen befindet sich dasselbe nach längerem Erwärmen auf 100⁰ in einem bestimmten, immer wieder herstellbaren Zustande.

Daraus ergiebt sich nun zur Ableitung des Reductionsfactors r, mittelst welchem wir abgelesene Grade in wahre Grade umrechnen, folgende praktische Regel:

Man lese zuerst an dem in den Dampf getauchten Thermometer den constant gewordenen Siedepunkt ab, bringe dann dasselbe nach Abkühlung mittelst eines Tuches sofort ins Eis und beobachte das eintretende Minimum des Eispunktes. Dieses Verfahren wiederhole man, bis keine weitere Erniedrigung der Ablesungen mehr eintritt.

Ist der so bestimmte Siedepunkt $= s$ und der tiefste abgelesene Eispunkt $= z$, die aus dem Luftdruck berechnete Dampftemperatur $= t$, so ist, wie bereits oben abgeleitet, $r = \frac{s - z}{t}$. Diese Bestimmung von r braucht nur in längeren Zwischenräumen, je nach dem Alter des Thermometers, wiederholt zu werden. Dass man ein Normalthermometer nicht einer Temperatur über 100⁰ aussetzen darf, ergiebt sich aus dem Mitgetheilten von selbst.

Anders verhält es sich nun mit jener Nullpunktscorrection, die wir anbringen müssen, um die Ablesungen am Thermometer ihrer absoluten Höhe nach zu berichtigen. Hier darf (ausser bei Messungen in der Nähe des Siedepunktes) nicht der so bestimmte Eispunkt als Nullpunkt benutzt werden, da sich derselbe seit der letzten Erhitzung auf 100⁰ wieder erhöht haben wird. Aber auch den nach längerer Ruhe eingetretenen Eispunkt sollte man nicht in allen Fällen benutzen, da ja durch längeres Verweilen des Thermometers in der Temperatur, die es messen soll, schon wiederum eine Depression eingetreten sein kann.

Man sollte offenbar benützen: den zeitigen Eispunkt, corrigirt um diejenige Depression, welche derselbe durch die Temperatur der Messung erlitten hat. Denselben kann man wie folgt berechnen:

Da, wie Pernet gezeigt hat, die Depressionen erstens nahe proportional der Differenz zwischen zeitigem und bei 100° maximal deprimirtem Nullpunkt, zweitens nahe proportional dem Quadrate der Temperatur sind, durch welche sie hervorgebracht werden, so erhält man die Nullpunktscorrection z mittelst der Formel:

$$z = c + \frac{(c - m)\,t^2}{100^2},$$

in welcher c den zeitigen Eispunkt, m den für 100° maximal deprimirten Eispunkt und t die angenäherte zu messende Temperatur bedeuten.

Der zeitige Eispunkt c wäre durch Ablesung nach sehr langem Verweilen im Eis bis zum Constantbleiben zu ermitteln.

In jenen zahlreichen Fällen, wo das Thermometer nach erfolgter Temperaturmessung verfügbar wird, also wo es sich nicht um Reihen von Messungen in verschiedener Höhe, sondern um einzelne Bestimmungen der Temperatur handelt, wird man am einfachsten und sichersten die Nullpunktscorrection dadurch ausmitteln, dass man unmittelbar nach der Messung den Minimalstand im Eise beobachtet.

Ist auf diese Weise durch directen Versuch oder durch Rechnung die Grösse z gefunden und ist n die von dem Kaliberfehler befreite abgelesene Temperatur, so ist mithin die wegen der Fundamentalpunkte corrigirte Temperatur

$$t = (n - z)\,r,$$

worin also z und r nach obigen Regeln bestimmte Constante sind.

15 Die Fehlerquellen des Quecksilberthermometers (Schluss).

4. Eine weitere Fehlerquelle des Thermometers ist durch den Einfluss eines äussern und innern Druckes gegeben.

Steigt oder sinkt der äussere Druck, sei es durch Aenderungen des Barometerstandes, sei es durch Experimente im verschlossenen Raume, so wird die elastische Glashülle verengt oder erweitert, es steigt oder sinkt daher auch die abgelesene Temperatur. Nach den hierüber von A. v. Oettingen angestellten Versuchen sank der Stand eines Normalthermometers bei Verminderung des äussern Druckes um nahe eine Atmosphäre um 0·3 bis 0·4 Grade.

Wenn wir die grössten Aenderungen des Luftdrucks auf 60 mm schätzen und die Aenderungen des Thermometers jenen proportional annehmen, so finden wir, dass die dadurch möglicherweise hervorgebrachte Aenderung ungefähr 0·02 bis 0·03 Grade beträgt.

Bei sehr genauen Messungen wird man daher stärkere Aenderungen des Barometerstandes nicht mehr vernachlässigen können.

Gegen starke Aenderungen des äussern Druckes schützt man die Thermometer durch Umhüllung mit allseitig geschlossenen Glasröhren.

Ein innerer Druck kommt durch die Quecksilbersäule zu Stande. Dieselbe kann bei längeren Thermometern wohl eine Höhe einer halben Atmosphäre oder 380 mm erreichen, was nach der obigen Angabe eine Depression bis zu 0·2 Graden zur Folge haben könnte. Allein dieser Druck ist der Temperatur jedenfalls nahe proportional und deshalb ohne merklichen Einfluss, wenn das Thermometer bei der Bestimmung des Siedepunktes und während der Messungen in verticaler Lage bleibt. In horizontaler Lage dagegen zeigt es einen höheren Stand und die Abweichung vom correspondirenden Stande in verticaler Lage ist der Länge des Fadens jedenfalls nahe proportional, kann also durch Bestimmung des Siedepunktes in horizontaler Lage ausgemittelt werden.

Endlich giebt es Thermometer, welche man absichtlich mit einem indifferenten Gas gefüllt hat. Bei diesen kann durch Verkleinerung des Gasvolums in höheren Temperaturen ein noch rascheres Steigen des inneren Druckes, also ein rascheres Sinken des scheinbaren Eispunktes, hervorgebracht werden.

5. Fehler wegen des vorstehenden Fadens. Die Temperaturmessung wird nach dem in §. 12 Vorgetragenen nur dann richtig ausfallen können, wenn das ganze Quecksilber auf die zu messende Temperatur gebracht wird. Dies ist nun nicht immer möglich und in Folge dessen eine Correction anzubringen. Es sei:

t die wahre Temperatur des Raumes, in welchen das Thermometer theilweise eintaucht, τ die mittlere Temperatur des vorstehenden Fadens, n_τ die Anzahl der vorstehenden Grade bei dieser Temperatur τ, t' die am Thermometer abgelesene Temperatur, σ der scheinbare Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Glase. Wir reduciren nun n_τ von der Temperatur τ auf die Temperatur t, was nach den in §. 3 entwickelten Regeln nach der Gleichung

$$n_t = n_\tau \, [1 + \sigma \, (t - \tau)]$$

geschieht. Die Verlängerung, welche demnach die Quecksilbersäule erfahren würde, wenn man ihren vorstehenden Theil von τ^0 auf t^0 bringen würde, beträgt in Graden: $n \sigma \, (t - \tau)$, worin wir mit genügender Genauigkeit statt t die angenäherte abgelesene Temperatur t' einsetzen können, so dass sich für die wahre Temperatur der Werth:

$$t = t' + n \sigma \, (t' - \tau) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

ergiebt. In diesem Ausdruck ist nur die mittlere Temperatur τ schwierig zu bestimmen. In der Regel misst man dieselbe durch ein Thermometer, dessen Gefäss man in die mittlere Höhe des vorstehenden Fadens bringt. σ kann $= 0{\cdot}000155$ gesetzt werden. Da τ auf diese Weise meistens zu klein und deshalb die ganze Correction zu gross erhalten wird, so kann man nach Holtzmann's Vorschlag zur Compen-

sation statt $\sigma = 0{\cdot}000155$ dieses $= 0{\cdot}000135$ setzen. Noch genauer verfährt man nach Wüllner, indem man die von ihm aus den Gesetzen der Wärmeleitung abgeleitete Formel

$$\tau = \vartheta + \frac{\nu\,(t' - \vartheta)}{n \,.\, 0{\cdot}6755 \sqrt{\frac{p}{q}}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

anwendet, in welcher ϑ die Umgebungstemperatur, ν die Anzahl Grade in der Längeneinheit (= 1 dm), p den Umfang, q den Querschnitt der Röhre bedeuten.

Correctionstabelle wegen des vorstehenden Quecksilberfadens.

(Scheinbare Ausdehnung = 0·000155.)

Differenz zwischen der abgelesenen Temperatur und der mittleren Temperatur des Fadens	Anzahl der Grade des vorstehenden Fadens									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10°	0·016	0·031	0·047	0·062	0·078	0·093	0·109	0·124	0·140	0·155
20°	0·031	0·062	0·093	0·124	0·155	0·186	0·217	0·248	0·279	0·310
30°	0·047	0·093	0·140	0·186	0·233	0·279	0·326	0·372	0·419	0·465
40°	0·062	0·124	0·186	0·248	0·310	0·372	0·434	0·496	0·558	0·620
50°	0·078	0·155	0·233	0·310	0·388	0·465	0·543	0·620	0·698	0·775
60°	0·093	0·186	0·279	0·372	0·465	0·558	0·651	0·744	0·837	0·930
70°	0·109	0·217	0·326	0·434	0·543	0·651	0·760	0·868	0·977	1·085
80°	0·124	0·248	0·372	0·496	0·620	0·744	0·868	0·992	1·116	1·240
90°	0·140	0·279	0·419	0·558	0·698	0·837	0·977	1·116	1·256	1·395
100°	0·155	0·310	0·465	0·620	0·775	0·930	1·085	1·240	1·395	1·550
110°	0·171	0·341	0·512	0·682	0·853	1·023	1·194	1·364	1·535	1·705
120°	0·186	0·372	0·558	0·744	0·930	1·116	1·302	1·488	1·674	1·860
130°	0·202	0·403	0·605	0·806	1·008	1·209	1·411	1·612	1·814	2·015
140°	0·217	0·434	0·651	0·868	1·085	1·302	1·519	1·736	1·953	2·170
150°	0·233	0·465	0·698	0·940	1·163	1·395	1·628	1·860	2·093	2·325

Die vorstehende Tabelle, worin die Correction nach der Formel $n\sigma\,(t' - \tau)$ berechnet wurde, lässt erkennen, dass dieselbe gar nicht unbedeutend ist. Bei genauen Versuchen wird man daher das Hervor-

ragen längerer Fäden ganz zu vermeiden trachten, oder den hervorragenden Theil des Thermometers mittelst eines Bades umhüllen, dessen Temperatur genau ermittelt werden kann. Bei weniger genauen Versuchen wird eine Interpolation aus dieser Tabelle genügen.

6. Fehler wegen des Zurückbleibens oder todten Ganges der Thermometer. Man wird häufig momentan Temperaturen zu messen haben, welche nicht vollständig constant sind. In diesem Falle wird die Messung beim Ansteigen zu niedrig, beim Absteigen zu hoch ausfallen. Diese Abweichungen werden durch einen Umstand, den wir am Schlusse des §. 9 besprochen haben, noch vergrössert. Beim Ansteigen wird nämlich das Gefäss stets etwas wärmer sein als das Quecksilber und deshalb ist letzteres nicht allein in seiner wirklichen Ausdehnung zurück, sondern es findet in dem grösser gewordenen Gefässe disponiblen Platz, d. h. dessen scheinbare Ausdehnung wird noch geringer ausfallen als bei eingetretenem Gleichgewicht der Temperatur. Umgekehrt wird beim Sinken der Temperatur das Quecksilber noch länger ausgedehnt bleiben und überdies durch das Sichzusammenziehen des bereits weiter abgekühlten Gefässes weiter in der Röhre zurückgehalten als bei eingetretenem Gleichgewichte.

Diese Fehlerquelle kann nur durch die Art des Experimentirens, z. B. dadurch eliminirt werden, dass man aus den bei auf- und bei absteigender Temperatur gemachten Ablesungen das Mittel nimmt.

Hiervon zu unterscheiden ist eine andere Erscheinung, die bis jetzt wenig beachtet ist und die wir den todten Gang des Thermometers nennen wollen. Sie tritt insbesondere bei sehr engen Röhren in Folge der Reibung der Quecksilbersäule an den Röhrenwänden auf und besteht darin, dass die Kuppe, wenn sie ansteigend einen constanten Stand erreicht hat, etwas zu tief, im entgegengesetzten Falle etwas zu hoch stehen bleibt. Giebt man z. B. zwei sehr empfindliche Thermometer in ein grösseres Wasserbad, dessen Temperatur der Umgebung sehr nahe und deshalb als ganz constant zu betrachten ist, nimmt dann eines der Thermometer heraus und erwärmt es nur sehr wenig und giebt es wieder ins Bad zurück, so wird es häufig um ein paar Hundertel Grade höher stehen bleiben. Umgekehrt beim Abkühlen. Mit den Depressionserscheinungen hat dieses Verhalten keinen Zusammenhang; dass es nur auf der Reibung beruht, geht daraus hervor, dass es insbesondere bei sehr engen und zwar viel mehr bei flachgedrückten als bei runden Röhren vorkommt, dass die Abweichung beim Erschüttern oft ganz oder zum Theil verschwindet, dass endlich die Abweichungen beim Steigen stets viel kleiner als beim Sinken sind. Letzteres erklärt sich, da sich beim Zurückziehen des Fadens Hohlräume bilden können, während die Ausdehnung, da sie mit grosser Kraft geschieht, die Reibung leichter zu überwinden vermag.

Man begegnet dieser Fehlerquelle dadurch, dass man allzuenge Röhren, insbesondere solche mit flachem Faden, vermeidet, dass man vor jeder Ablesung das Thermometer erschüttert und dass man die Messungen wo immer möglich so einrichtet, dass die Quecksilberkuppe ihren constanten Stand nicht sinkend, sondern steigend erreicht.

7. Fehler wegen der Ausdehnung des Glases. Wir haben hierüber bereits in §. 12 das Theoretische mitgetheilt.

Sind nach irgend einem Thermometer A gemessen die mittleren Ausdehnungscoëfficienten von Quecksilber und Glas gegeben durch die Gleichungen:

$$\alpha = a + bt + ct^2$$
$$\gamma = a_1 + b_1 t + c_1 t^2,$$

so wird ein aus diesem Glase fabricirtes Quecksilberthermometer B ausser bei 0 und 100⁰ mit dem Thermometer A nur dann übereinstimmen, wenn der Ausdruck

$$\alpha - \gamma = a - a_1 + (b - b_1)\, t + (c - c_1)\, t^2$$

bei allen Temperaturen constant, also wenn

$$(b - b_1)\, t + (c - c_1)\, t^2 = 0 \text{ ist.}$$

Dies wird aber allgemein, d. h. für alle Temperaturen, nur dann der Fall sein, wenn $b = b_1$ und $c = c_1$ ist.

Ausserdem können in einem besondern Falle die beiden Thermometer noch für eine Temperatur übereinstimmen, für welche

$$(b - b_1) + (c - c_1)\, t = 0,$$

also für die Temperatur:

$$t = \frac{-(b - b_1)}{c - c_1}.$$

Dieses Abweichen der Thermometer wird auch durch die zahlreichen Versuche Régnault's, welche J. Bosscha (Pogg. Ann. Erg. Bd. V) neu berechnet hat, sowie durch solche von Magnus und insbesondere von Recknagel (Pogg. Ann. Bd. 123) bestätigt. Wir theilen beispielsweise nachfolgende zwei Tabellen mit, in welchen die Stelle des oben mit A bezeichneten Thermometers durch ein Luftthermometer übernommen wurde.

Man sieht aus der zweiten Columne der ersten Tabelle, dass das Thermometer aus ordinärem Glase ausser bei 0⁰ und bei 100 noch bei einem Punkte zwischen 200 und 250 (nahe bei 243⁰) mit dem Luftthermometer übereinstimmen muss, da sich das Zeichen der Differenz beider ändert.

Nach Régnault.

Luft-thermometer	Quecksilberthermometer aus			
	ordinärem Glase	Krystall-glas	grünem Glase	schwedischem Glase
0	0	0	0	0
50	50·21	—	—	—
100	100	100	100	100
110	109·98	110·05	110·03	110·02
120	119·95	120·12	120·08	120·04
130	129·91	130·20	130·14	130·07
140	139·85	140·29	140·21	140·11
150	149·80	150·40	150·30	150·15
200	199·70	201·25	200·80	200·50
250	250·05	253·00	251·85	251·44
300	301·08	305·72	—	—
350	354·00	360·50	—	—

Nach Recknagel.

Luft-thermometer	Quecksilber-thermometer aus ordinärem Natronglase
0	0
10	10·08
20	20·14
30	30·18
40	40·20
50	50·20
60	60·18
70	70·14
80	80·10
90	90·05
100	100

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich also die fatale Folgerung, dass ein Quecksilberthermometer auch dann, wenn man es aufs Sorgfältigste kalibrirt und dessen Fundamentalpunkte aufs Genaueste bestimmt, sowie alle anderen angegebenen Fehlerquellen vermieden hat, dennoch kein ganz verlässliches Instrument ist. Es können zwei solche Thermometer aus verschiedenem Glase, welche bei 0° und bei 100° gemäss ihrer Anfertigung vollkommen übereinstimmen, in der Nähe von 50° um einen halben Grad, bei 200° um drei ganze Grade, bei 350° um acht ganze Grade von einander differiren, ja selbst Thermometer derselben Glassorte können von einander merklich abweichen. Dagegen giebt es kein anderes Mittel, als die Vergleichung jedes einzelnen Thermometers mit dem später zu beschreibenden Luftthermometer und die Reduction seiner Ablesungen durch die Temperaturangaben des letztern. Entschliesst man sich aber einmal zu dieser Vergleichung, dann erscheint es viel einfacher, auch die Kaliber- oder Eintheilungsfehler auf diesem Wege zu eliminiren.

Man hat sich nur durch Messungen an einem allmälig verschobenen abgetrennten Faden vorher zu überzeugen, dass keine plötzlichen Kaliberänderungen innerhalb kleinerer Intervalle vorkommen. Ist man dessen sicher, dann kommt man durch eine Reihe sorgfältiger Vergleichungen mit dem Luftthermometer nicht allein viel schneller und sicherer zu einer verlässlichen Reductionsscala als durch die zeitraubenden Kalibrirmethoden, sondern man hat auch zugleich die Einflüsse der Glasausdehnung eliminirt.

Fassen wir zum Schluss das in den drei Paragraphen Vorgetragene zusammen: Das Quecksilberthermometer besitzt eine Anzahl von Fehlerquellen, welche zur Folge haben können, dass verschiedene Thermometerexemplare mit einander, ja selbst die wiederholten Ablesungen an ein und demselben Instrumente unter sich nicht genau übereinstimmen. Von diesen Fehlerquellen lassen sich die meisten durch geeignete Behandlung und genaue Correctionsmethoden auf wenige Hundertel Grade reduciren*). Eine Fehlerquelle jedoch, welche von dem verschiedenen Ausdehnungsgesetz der verwendeten Glassorte stammt, lässt sich auf diese Weise nicht eliminiren. Aber selbst dann, wenn es möglich wäre, durch Anwendung von stets ganz derselben Glassorte und durch ganz gleiche Bearbeitung derselben die Quecksilberthermometer unter sich zur vollen Uebereinstimmung zu bringen, so bliebe doch noch immer das principielle Bedenken bestehen, ob wir überhaupt berechtigt sind, die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in einer bestimmten Glassorte als wahres Maass der Temperatur zu betrachten. Dieser Einwurf würde auch dann nicht beseitigt sein, wenn es gelänge, die Aus-

*) Die auf S. 64 Zeile 9 mitgetheilte Nullpunktscorrection sollte lauten:

$$z = c - \frac{(c - m)\, t^2}{100^2}.$$

dehnung des Glases ganz zu eliminiren und das Thermometer auf die absolute Ausdehnung des Quecksilbers zu gründen; denn woher wissen wir, dass gerade das Quecksilber und nicht irgend eine andere Flüssigkeit sich proportional der Temperatur ausdehnt?

Wenn daher in manchen Lehrbüchern behauptet wird, das Quecksilber dehne sich proportional der Temperatur aus, so ist dieser Ausspruch auf jeden Fall uncorrect, denn entweder definirt man die Temperatur von vornherein durch die Ausdehnung des Quecksilbers, dann hat jener Ausspruch keinen Sinn, denn er sagt nichts anderes, als dass die Ausdehnung des Quecksilbers sich selbst proportional sei; oder man definirt die Temperatur auf irgend eine andere Weise, z. B. durch die Ausdehnung der Luft, dann ist jener Ausspruch unrichtig oder doch nur annähernd richtig.

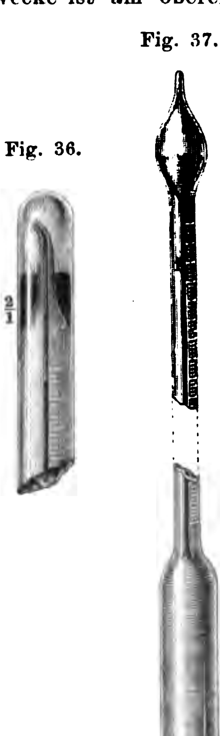
Diese Erwägungen sollen uns indessen nicht hindern, das Quecksilberthermometer unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln provisorisch als annähernd genauen Temperaturmesser zu gebrauchen, bis wir später die Berechtigung hierzu nachgewiesen haben werden.

Thermometer zu besonderen Zwecken. Ausser dem Normalthermometer, welches stets den Eispunkt und den Siedepunkt auf seiner Scala enthält, sind zunächst abgekürzte Thermometer im Gebrauche, welche von einigen Graden unter 0° bis einige Grade über die höchste Zimmertemperatur, also bis 30° oder 40° reichen. In Folge dieser Beschränkung können dieselben bei gleicher Länge empfindlicher gemacht werden, so dass eine Eintheilung bis auf $\frac{1}{50}$ Grad aufgetragen werden kann. Die Graduirung resp. Prüfung der Scala und Berechnung des Reductionsfactors geschieht dann durch Vergleichung eines der höchsten Punkte mit den Angaben eines Normalthermometers. Hat man kein genau kalibrirtes Normalthermometer, sondern nur überhaupt ein genügend empfindliches Thermometer, welches Eis- und Siedepunkt umfasst, zur Verfügung, so bestimmt man an letzterem nach der oben beschriebenen Rudberg'schen Methode die Correction für den Punkt 33° oder 25°, ferner den Siedepunkt und Nullpunkt und vergleicht dann das abgekürzte Thermometer in einem wohl umgerührten Bade bei den Punkten 33° oder 25° mit dem corrigirten. Natürlich muss das Kaliber des abgekürzten Thermometers für sich geprüft sein. Ist dies wegen zu enger Röhre, welche keine Abtrennung von Fäden zulässt, nicht möglich, so muss durch schrittweise Vergleichungen mit einem vollständig corrigirten Normalthermometer oder noch besser direct mit einem Luftthermometer eine Correctionsscala angefertigt werden. 16

Solche Vergleichungen erfordern, wenn sie genau sein sollen, grosse Sorgfalt. Man wähle ein möglichst grosses Wasserbad, damit die Temperatur desselben möglichst langsam sich ändere, befestige die zu vergleichenden Thermometer recht nahe neben einander, lasse sie bis nahe zur Kuppe ins Wasser tauchen, erhalte letzteres in steter Bewegung und

erschüttere vor jeder Ablesung. Letztere geschieht zur Vermeidung des Parallaxenfehlers mittelst eines Fernrohrs für nahe Distanz. Die Erwärmung darf nicht durch untergesetzte Flamme geschehen, sondern besser durch Zugiessen wärmeren (aber nicht heissen) Wassers. Man beobachte beim Aufstieg oder beim Abstieg und Aufstieg der Temperatur und trage die erhaltenen Resultate in der Weise graphisch auf, dass man als Abscissen die abgelesenen Temperaturen des zu prüfenden Thermometers, als Ordinaten die ermittelten Correctionen im vergrösserten Maassstabe auf quadrirtem Papiere einzeichnet. Eine durch diese Punkte gezogene und entsprechend wegen der Fehlerextreme ausgeglichene Curve liefert dann die Correctionstabelle. Ist diese einmal angefertigt und der Eispunkt ermittelt, so genügt später eine Wiederholung der Eispunktsbestimmung.

Das metastatische Thermometer von Walferdin hat den Zweck, mit einem sehr empfindlichen Thermometer, dessen Scala deshalb nur wenige Grade umfasst, in beliebigen Temperaturhöhen genaue Bestimmungen von Temperaturdifferenzen vorzunehmen. Zu diesem Zwecke ist am oberen Ende ein Reservoir von solcher Form, Fig. 36, angeblasen, dass man in dasselbe einen Theil des Quecksilbers kann ausfliessen lassen, um es so zeitweise zu beseitigen. Man erwärmt vor den Beobachtungen ein wenig über die höchste zu erwartende Temperatur und klopft ein wenig, damit das austretende Quecksilber sich von der Spitze entferne. Natürlich müssen dann jedesmal durch Vergleichung mit einem Normalthermometer die Umrechnungsconstanten ausgemittelt werden. Will man wieder bei höheren Temperaturen beobachten, so erwärmt man, bis das Quecksilber an der Spitze steht, legt horizontal, so dass letztere in das Quecksilber des Reservoirs eintaucht und lässt erkalten, bis die höchste zu messende Temperatur eben noch überschritten ist. Ein solches Thermometer ist natürlich nur dann mit Vortheil anzuwenden, wenn es sich, wie bei vielen calorimetrischen Arbeiten, darum handelt, innerhalb eines Intervalles von wenigen (3 bis 6) Graden eine grössere Anzahl von Temperaturdifferenzen aufs Genaueste zu messen.


Fig. 36. Fig. 37.

Eine noch grössere Empfindlichkeit erreichte Walferdin mittelst eines Thermometers, Fig. 37, dessen Röhre so enge ist, dass dieselbe nicht mit Quecksilber, wohl aber, wenn auch schwierig, mit Alkohol gefüllt werden

kann. Derselbe erfüllt das Gefäss, die ganze Röhre und überdies noch einen Theil eines am obern Ende angeblasenen Reservoirs. Ausserdem enthält dasselbe noch eine ganz kleine Quecksilbermenge, welche als trennender Index *i* in die Alkoholsäule eingeschaltet werden kann und somit die Ausdehnung des unterhalb abgesperrten Theils des Alkohols anzeigt. Man ist immer im Stande, durch Erwärmen und Neigen diesen Index an solcher Stelle einzuschalten, dass das zu messende Temperaturintervall innerhalb der Angaben des Instrumentes fällt. Dasselbe ist begreiflicherweise mehr empfindlich als genau und nur unter Vergleichung mit einem andern Thermometer zu gebrauchen.

Die Maximum- und Minimumthermometer sind dazu bestimmt, den höchsten und den tiefsten Stand der Temperatur innerhalb einer gewissen Zeit zu registriren. Ein solches auf der Ausdehnung fester Körper beruhendes Thermometer haben wir bereits S. 32 beschrieben.

Das verbreitetste Instrument dieser Art ist das Rutherford'sche Maximum- und Minimumthermometer, Fig. 38. Das Maximum-

Fig. 38.



thermometer *AB* ist ein etwas weites Quecksilberthermometer, in dessen Röhre sich der Stahlstift *s* befindet. Derselbe wird vom Quecksilber beim Ansteigen der Temperatur vorgeschoben und beim Sinken derselben liegen gelassen. Das Minimumthermometer *CD* enthält gefärbten Weingeist und einen Glaskörper *g*, der entweder die Form einer Kugel oder besser zweier mittelst eines Stielchens verbundener Kugeln hat. Dieser Glaskörper lässt beim Steigen der Temperatur den Weingeist über sich hinwegfliessen, beim Sinken hingegen folgt er in Folge Adhäsion der Kuppe der Weingeistsäule.

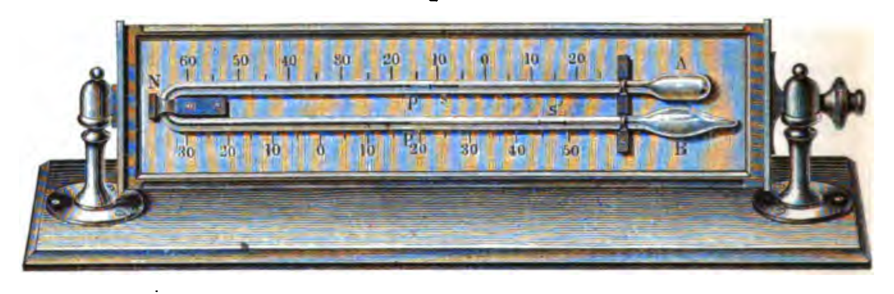
Man richtet den Apparat zur Beobachtung vor, indem man durch Neigen und Erschüttern die beiden Indices an die Flüssigkeitskuppen bringt.

Unter dem Namen Sixthermometer wird insbesondere in England das Maximum- und Minimumthermometer von Six und Bellani gebraucht.

Fig. 39 (a. f. S.) stellt eine der verschiedenen Formen desselben dar. In dem umgebogenen Thermometerrohre ist *A* bis *p* Weingeist,

von p bis p' Quecksilber, von p' an wieder eine kurze Strecke Weingeist, im übrigen Raume und der Birne B Weingeistdampf eingeschlos-

Fig. 39.



sen. Bei s und s' befinden sich stählerne Stifte, welche manchmal auch mit federnden Glasfäden versehen sind, um nicht bei jeder Erschütterung ihre Stellung zu wechseln. Durch Aufrichten des Apparates oder mittelst eines Magnetes werden diese Stahlkörper mit den Quecksilberkuppen in Berührung gebracht. Steigt die Temperatur, so schiebt die Ausdehnung des Weingeistes zwischen A und p den Stift s' vorwärts, lässt dagegen den Stift s liegen; sinkt die Temperatur, so bleibt der Stift s' liegen, während der Stift s verschoben wird.

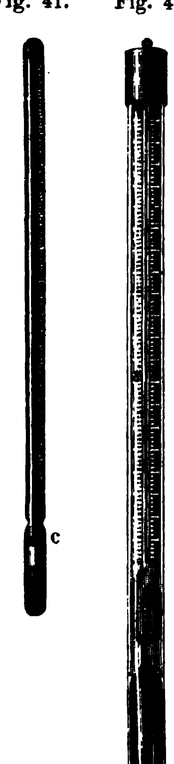
Fig. 40.

Das **Maximumthermometer von Magnus**, Fig. 40, ist ein oben offenes, in eine feine Spitze endigendes Röhrenthermometer. Beim Erwärmen fliesst ein Theil des Quecksilbers aus der Spitze und kehrt beim Abkühlen nicht mehr zurück. Man findet nachher die Maximaltemperatur, der das Instrument ausgesetzt war, indem man dasselbe zugleich mit einem gewöhnlichen Thermometer in einem Bade erwärmt und die Temperatur notirt, bei welcher das Quecksilber wiederum bis zur Spitze reicht.

In diesem Falle ist gar keine Scala nöthig, doch ist leicht einzusehen, dass sich eine solche anbringen lässt, so dass aus dem nachherigen Stande bei 0^0 oder einer andern bekannten Temperatur die zu bestimmende Maximaltemperatur entnommen werden kann. Um die jedesmalige Neufüllung mit Quecksilber zu erleichtern, wird auch wohl die Ausflussspitze, wie beim oben beschriebenen metastatischen Thermometer von **Walferdin**, mit einem Hohlraume umgeben, in welchem sich das ausgeflossene Quecksilber sammelt. Bringt man das Instrument in horizontale Lage, so taucht die gekrümmte Spitze in das Quecksilber ein; man braucht dann nur entsprechend zu erwärmen, bis der Faden die Spitze überschritten, und wieder erkalten zu lassen.

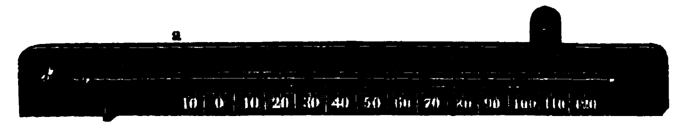
Walferdin's Minimumthermometer, Fig. 41, beruht auf einem ähnlichen Princip. Die Thermometerröhre setzt sich in das Innere des Gefässes fort und endigt dort mit einer Spitze. Das Gefäss ist nur theilweise mit Quecksilber, im Uebrigen mit Alkohol gefüllt, so zwar, dass bei aufrechter Stellung die erwähnte Spitze nur in den Alkohol, aber nicht ins Quecksilber taucht. Zum jedesmaligen Gebrauche richtet man nun das Instrument dadurch vor, dass man es unter die zu messende Minimaltemperatur abkühlt, dann umwendet und erwärmt, wodurch die Röhre mit Quecksilber gefüllt wird, dann richtet man es wieder auf. Sinkt dann die Temperatur, so fliesst Quecksilber durch die Spitze herab, steigt sie wieder, so tritt statt dessen Weingeist in die Röhre ein. Man findet die stattgehabte Minimaltemperatur durch Ausmittlung derjenigen Temperatur, bei welcher der Quecksilberfaden wiederum die Spitze erreicht.

Fig. 41. Fig. 42.



Das sogenannte Fieberthermometer der Aerzte, Fig. 42, ist ein Maximumthermometer, welches die höchste Temperatur des Blutes in der Nähe von 37° C. zu messen gestattet. Es ist meistens ein Quecksilberthermometer, von dessem Quecksilberfaden ein Stück durch eine ganz kleine Luftblase abgetrennt ist. Beim Anstieg wird der abgetrennte Faden vorgeschoben und bei der Abkühlung an der erreichten Stelle liegen gelassen. Vor jeder neuen Bestimmung muss man den abgetrennten Faden etwas zurückklopfen. Die doppelte Umbiegung der Röhre verhindert dabei, dass durch zu starkes Klopfen die Quecksilbermassen sich ganz vereinigen. Beim Gebrauch steckt man die Kugel in eine Körperhöhle des Patienten (z. B. unter die Zunge) und wartet mindestens sechs Minuten bis zur Ablesung. Die Prüfung des normalen Standes kann durch Application an einem gesunden Menschen vorgenommen werden.

Fig. 43.

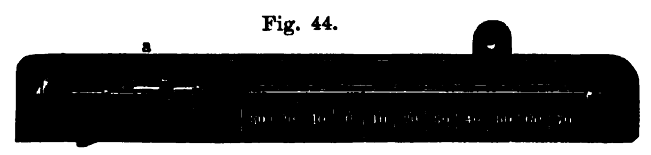


Das Minimumthermometer von Casella in London, Fig. 43, beruht auf der Capillaritätserscheinung, vermöge welcher das Queck-

silber beim Uebertritt aus weiten Räumen in enge einen Widerstand findet, dagegen um so leichter umgekehrt aus engen Räumen in weite austritt. (Siehe Bd. I, S. 159.) Das Instrument wird in horizontaler Lage gebraucht. Beim Steigen der Temperatur geht das Quecksilber in die weitere Seitenröhre *a*, während der Quecksilberfaden in der engen Hauptröhre unverrückt liegen bleibt. Beim Sinken der Temperatur entleert sich zuerst die kleine mit *a* durch ein Capillarrohr verbundene Kugel, dann trennt sich dort der Faden und es fliesst das Quecksilber der Hauptröhre zurück. Beim Wiederansteigen ruht letzteres und füllt wieder den Seitenarm.

Das Maximumthermometer von Geissler beruht auf ähnlichem Princip, Fig. 44. Eine Thermometerröhre wird bei *a* abgeschnitten, in feine Spitzen ausgezogen und durch eine weitere darübergehende Röhre wieder vereinigt, so dass sich also im Hohlraume die engen Spitzen nahe gegenüberstehen. Man beobachtet in horizontaler

Fig. 44.



Lage; beim Steigen erfüllt das Quecksilber den ganzen Raum und schiebt einen Faden bis zur Maximumstellung vor. Beim Abkühlen reisst der Faden an der engen Spitze. Damit dies sicherer geschehe, hat der Erfinder später noch eine kleine Erweiterung, welche ein sehr kleines Luftbläschen enthält, oberhalb der verengten Stelle angebracht und den Hals der Kugel nach abwärts gebogen. Vor neuem Gebrauche wird das Instrument durch Aufrichten und Herabklopfen des Quecksilbers in Stand gesetzt.

17 **Ausdehnung des Wassers, Dichtigkeitsmaximum desselben.** Nicht minder wichtig als die Ausdehnung des Quecksilbers ist die des Wassers. Dieselbe wurde denn auch von sehr vielen Physikern nach verschiedenen Methoden untersucht. Insbesondere gewährt dabei die abnorme Erscheinung hohes Interesse, dass das Wasser in der Nähe von 4°C. ein Dichtigkeitsmaximum besitzt; es dehnt sich daher aus, wenn man es von 4° an erwärmt oder abkühlt.

Diese schon im 17. Jahrhundert von den Mitgliedern der *Academia del Cimento* beobachtete Thatsache ist auch in klimatischer Beziehung von hoher Bedeutung, da sie das vollständige Gefrieren von grösseren Wassermassen in Seen und Flüssen verhindert. Für den Physiker ist eine genaue Kenntniss der Temperatur der grössten Dichte deshalb wichtig, weil die in der Volumeinheit enthaltene Menge Wassers grösster Dichte als Masseneinheit, resp. ihr Gewicht als Gewichtseinheit gewählt wurde (Band I, Nachträge).

Als erste Methode zur Bestimmung dieser Temperatur bietet sich die Construction eines Wasserthermometers dar. Fig. 45 zeigt ein solches. Dasselbe eignet sich auch zu Vorlesungsversuchen, insbesondere, wenn man die durchsichtig auf Glas aufgetragene Scala und den gefärbten Wasserfaden mittelst der Projectionslampe auf einem Schirme in vergrössertem Maassstabe zur Abbildung bringt.

Fig. 45.

Das zuvor auf 0^0 abgekühlte Wasserthermometer sinkt dann zuerst und steigt dann wieder. Macht man die Beobachtungen zugleich mit einem Quecksilberthermometer, das sich in demselben Bade befindet, so erhält man die in Fig. 45 aufgetragene empirische Scala für das Wasserthermometer. Der tiefste Stand zeigt sich nahe bei 6^0; bei 0^0 und bei 11^0 ist der Stand nahe derselbe, ebenso bei -3^0 und bei $+15^0$.

Das so erhaltene Resultat für die Temperatur des Dichtemaximums ist aber ganz fehlerhaft in Folge des Einflusses der Glasausdehnung. Man beobachtet auf diese Weise ja nur die Temperatur des Minimums des scheinbaren Volums.

Genauer erhält man die gesuchte Temperatur mittelst des compensirten Wasserthermometers von Plücker und Geissler. Angenommen, die Glassorte eines Thermometergefässes hätte einen cubischen Ausdehnungscoëfficienten $= \frac{1}{7}$ des absoluten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers, so würde ein zum siebenten Theile seines Inhaltes mit Quecksilber gefülltes Glasgefäss einen freien Rauminhalt haben, der bei allen Temperaturen constant bliebe. Denn die Volumzunahme des Hohlraums des Gefässes würde durch die gleichzeitige Zunahme des Quecksilbervolums gerade compensirt. Füllt man daher den übrigen Raum eines solchen Thermometers mit Wasser, so zeigt dasselbe nicht mehr das scheinbare, sondern das absolute Volumen des Wassers. Plücker und Geissler verfuhren nach dieser Methode, sie liessen dabei die Röhre des Thermometers bis ins Quecksilber tauchen, was grössere Genauigkeit gewährt, da dann der Faden aus Quecksilber besteht, welches das Glas nicht benetzt. Sie erhielten so den Werth $3{\cdot}80^0$ für die Temperatur der grössten Dichte.

Statt die Glasausdehnung zu compensiren, kann man ihren Einfluss auch berechnen, falls man den Ausdehnungscoëfficienten des Glases bestimmt hat. Wie

letzteres mittelst Quecksilber geschehen kann, haben wir in §. 11 gezeigt. Man könnte diese Methode am ehesten als die Dilatometermethode bezeichnen, sie ist eigentlich identisch mit der des Wasserthermometers. De Luc, Dalton, Despretz, Kopp, Pierre und Rosetti haben sich derselben bedient. Despretz fand das Maximum der Dichte zwischen 3·96 und 4·02, Kopp im Mittel bei 4·08°, Pierre zwischen 3·46 und 4·04, Rosetti bei 4·07°. Die älteren derartigen Messungen waren aus verschiedenen Gründen ungenau.

Die Methode des Gewichtswasserthermometers könnte man nach Analogie mit dem in §. 11 beschriebenen Gewichtsquecksilberthermometer jene nennen, welche Blagden und Gilpin, ferner Henrici anwendeten. Sie füllten Glasgefässe mit enger Oeffnung, Piknometer genannt, Fig. 46 mit Wasser, und beobachteten dessen Gewicht bei verschiedenen Temperaturen, indem sie dafür sorgten, dass es stets bis zur Marke *a* reichte. Natürlich ist auch hier die Volumszunahme des Glases zu berücksichtigen. Aus ihren Versuchen berechneten Young, Biot und Hallström die Zahlen 3·89, 3·89, 3·82 für die Temperatur des Dichtemaximums.

Fig. 46.



Eine wesentlich verschiedene Methode ist die hydrostatische. Man bestimmt mittelst der hydrostatischen Waage (Band I, S. 121) den Auftrieb, den ein Körper von bekanntem Ausdehnungscoëfficienten in Wasser von verschiedenen Temperaturen erleidet. Nach diesem Verfahren erhielten: Lefevre-Gineau die Werthe 4·44°, Hallström 3·40° bis 4·85°, Bischof 4·06°, Stampfer 3·75°.

Auch mittelst des Aräometers wurde das Dichtemaximum zu bestimmen versucht, so von Schmidt, Charles und Ermann. Steinhauser und Muncke haben derartige Apparate beschrieben, welche als Vorlesungsapparate dazu dienen, das Dichtigkeitsmaximum zu demonstriren. Ein Schwimmer ist so adjustirt, dass er im dichtesten Wasser eben noch schwimmt. In Wasser von 0° sinkt er dann unter, erwärmt sich dasselbe, so steigt er an die Oberfläche, um bald wieder zu sinken. Natürlicherweise giebt ein solcher Apparat auch nicht die wahre Temperatur des Dichtemaximums, sondern nur die scheinbare.

Eine weitere eigenthümliche und sehr genaue Methode beruht auf der Schichtung der Wassermassen nach ihrem specif. Gewicht. Setzt man ein Gefäss, etwa von der Form Fig. 47, in welchem oben und unten Thermometer befestigt sind, mit Wasser gefüllt der allmäligen Erkaltung aus, so treten folgende Erscheinungen auf. So lange das Wasser in allen Schichten über 4° hat, bewirkt eine Abkühlung,

dass es dichter, also specifisch schwerer wird. Die von den Wänden her abgekühlten Wassermassen sinken daher dort in die Tiefe, die in der Mitte gelegenen noch wärmeren und leichteren Partien steigen auf. Das geht so fort, bis ein Theil des Wassers das Dichtemaximum erreicht hat. In diesem Momente wird die Temperatur zu unterst nahe 4⁰, von dort nach aufwärts allmälig höher sein. Beim weiteren Abkühlen von den Wänden her bekommt zunächst die unterste Wasserschichte eine Temperatur unter 4⁰, z. B. 3⁰, sie wird wieder leichter, steigt auf und macht jenen Partien Platz, die inzwischen von 5⁰ auf 4⁰ gesunken waren. Durch Vermischung mit den oberen wärmeren Schichten werden die aufgestiegenen Theile des Wassers aber wieder auf 4⁰ gebracht.

Fig. 47.



Da also stets die viergradigen Wassermassen zur Tiefe sinken, so müssen die Strömungen so lange fortdauern, bis auf kurze Zeit alle Schichten die Temperatur der grössten Dichte angenommen haben. Beim weiteren Abkühlen werden die unter 4⁰ abgekühlten Theile zum Aufsteigen gezwungen, und so lange noch solche von 4⁰ vorhanden sind, diese den untersten Platz einnehmen. Von jetzt an wird also daselbst die Temperatur am höchsten, weiter aufwärts allmälig tiefer sein und an der Oberfläche zuerst die Temperatur 0⁰ erreichen.

Dies ist der Grund, warum in stehenden oder langsam fliessenden Gewässern die Eisbildung von oben nach unten schreitet. Die erstgebildete Eisdecke schützt die unterliegenden Wassermassen vor weiterer Abkühlung und verhindert so das gänzliche Gefrieren derselben bis auf den Grund.

Rumford hat dieses Verhalten zuerst benutzt, um mittelst eines am Boden des Gefässes angebrachten Thermometers die Temperatur des Dichtemaximums zu bestimmen und zwar als jene Temperatur, welche daselbst am längsten constant blieb, während man das vorher auf 0⁰ abgekühlte Wasser von oben her über 4⁰ erwärmte. Er erhielt 3·47⁰ bis 4·38⁰. Hope, Tralles und Eckstrand wendeten zwei Thermometer an und beobachteten jene Temperatur, welche oben und unten gleichzeitig eintrat. Hope fand 3·33⁰ bis 4·16⁰, Tralles 4·35⁰ im Mittel, Eckstrand 3·6⁰ bis 3·9⁰. Despretz wendete vier Thermometer an und combinirte zur Ausmittelung der Maximumstemperatur alle gleichzeitigen gleichen Angaben je zweier Thermometer sowohl beim Ansteigen als beim Sinken. Er erhielt als schliessliches Mittel zahl-

reicher Beobachtungen den Werth 3·98. F. Exner endlich hat diese Methode noch weiter vervollkommt, indem er die Gleichheit der Temperaturen oben und unten mittelst zweier Thermoelemente constatirte und die in diesem Zeitpunkte vorhandene Temperatur mittelst eines thermoelektrischen Apparates ermittelte, bezüglich dessen Beschreibung wir auf die Originalabhandlung (Wiener Akad. Ber. LXVIII, 1873) verweisen. Aus einundvierzig solchen Versuchen, deren einzelne Resultate im Maximum nur um 0·082 unter einander abweichen, erhielt F. Exner als schliessliches Mittel 3·945°.

Genau denselben Werth hatten Joule und Playfair (Pogg. Ann. LXXI) nach einer andern Methode erhalten. Zwei verticale, oben und unten durch horizontale Röhren verbundene Wassersäulen werden Temperaturen in der Nähe von 4° ausgesetzt. In der oberen horizontalen Röhre muss dann immer eine Strömung von der weniger dichten, folglich höheren Wassersäule zur dichteren stattfinden, aus deren Stärke und Richtung sich die Temperatur des Dichtemaximums ableiten lässt.

Während des Druckes dieser Zeilen kam uns in Wiedemann's Beiblättern 1878, S. 696 noch eine neuere Arbeit von Leonhard Weber zu Gesichte, welcher nach den Methoden von Exner und von Joule-Playfair die höheren Werthe 4·09 und 4·08 erhielt. Wir können daher aus den bisherigen Arbeiten nur das Resultat resummiren, dass die Temperatur des Dichtemaximums zwischen 3·9 und 4·1 gelegen ist.

Die dilatometrische und die hydrostatische Methode eignen sich nun auch zur Ermittelung der Ausdehnung des Wassers bei anderen Temperaturen.

Nach der dilatometrischen Methode arbeiteten Despretz (*Annal. de Chimie et de Physique T. LXX*), Muncke (Gehler's physik. Wörterbuch), Isid. Pierre (*Annal. de Chimie et de Phys. 3, T. XV)*, Kopp (Pogg. Annal. Bd. LXXII), Jolly (München. Akad. Ber. 1864) u. Rosetti (*Atti del Instituto Veneto, Vol. XII, XIII*, Pogg. Annal. Ergb. V); nach der hydrostatischen Methode arbeiteten Hallström (Pogg. Annal. Bd. I), Hagen (Berl. Akad. Bericht 1855), Matthiessen (Pogg. Annalen Bd. CXXVIII).

Um die Genauigkeit der von diesen Physikern erhaltenen Resultate übersehen zu können, geben wir hier auszugsweise eine von 10 zu 10 Grad fortschreitende Tabelle.

Wasservolumina (bei 4° = 1 gesetzt).

Temperatur	Mittelst Dilatometers bestimmt von					Mittelst der hydrostatischen Waage bestimmt von	
	Kopp	Despretz	Jolly	Pierre	Rosetti	Hagen	Matthiessen
0°	1·000123	1·000127	1·000126	1·000118	1·000136	1·000127	—
10°	1·000247	1·000268	1·000257	1·000271	1·000246	1·000269	1·000271
15°	1·000818	1·000875	1·000847	1·000850	1·000833	1·000849	1·000892
20°	1·001690	1·001790	1·001732	1·001717	1·001742	1·001721	1·001814
30°	1·004187	1·004330	1·004234	1·004195	1·004275	1·004250	1·004345
40°	1·007654	1·007730	1·007627	1·007636	1·007738	1·007711	1·007730
50°	1·011890	1·012050	1·011877	1·011939	1·011907	1·011994	1·011963
60°	1·016715	1·016980	1·016954	1·017243	1·016861	1·017009	1·016964
70°	1·022371	1·022550	1·022384	1·023064	1·022529	1·022675	1·022648
80°	1·028707	1·028850	1·029003	1·029486	1·028836	1·028932	1·028953
90°	1·035524	1·035660	1·035829	1·036421	1·035662	1·035715	1·035813
100°	1·043114	1·043150	1·043116	1·043777	1·043116	1·042969	1·043150

Mit Ausnahme der Pierre'schen Bestimmungen stimmen die übrigen sehr nahe, nämlich fast immer auf vier Decimalen, überein.

Rosetti hat nun aus seinen eigenen und aus den Beobachtungen von Kopp, Despretz, Hagen und Matthiessen mittlere Werthe abgeleitet und in einer Tafel die Volumina und die Dichten (für 0° und für 4° = 1 gesetzt) zusammengestellt. Diese für viele weitere Untersuchungen, insbesondere für Kalibrirarbeiten, höchst bequeme Tafel theilen wir unten mit.

Für die Temperaturen unter 0° liegen Beobachtungen von Despretz, Pierre und neuestens von Weidner vor, welche mit den in der Tabelle gegebenen sehr nahe übereinstimmen. Es gelingt nämlich leicht, das im Dilatometer eingeschlossene Wasser bis 10° unter Null zu erkalten, ohne dass es gefriert.

Tabelle der Dichten und Volumina des Wassers.

Temperatur	Bei 0° = 1 gesetzt		Bei 4° = 1 gesetzt		Temperatur
	Dichte	Volum	Dichte	Volum	
— 10	0·998274	1·001729	0·998145	1·001858	— 10
— 9	8556	1449	8427	1575	— 9
— 8	8814	1191	8685	1317	— 8
— 7	9040	0963	8911	1089	— 7
— 6	9247	0756	9118	0883	— 6
— 5	9428	0573	9298	0702	— 5
— 4	9584	0416	9455	0545	— 4
— 3	9719	0281	9590	0410	— 3
— 2	9832	0168	9703	0297	— 2
— 1	9926	0074	9797	0203	— 1
0	1·000000	1·000000	0·999871	1·000129	0
+ 1	0057	0·999943	9928	0072	+ 1
2	0098	9902	9969	0031	2
3	0120	9880	9991	0009	3
4	0129	9871	1·000000	1·000000	4
5	0119	9881	0·999990	0010	5
6	0099	9901	9970	0030	6
7	0062	9938	9933	0067	7
8	0015	9985	9886	0114	8
9	0·999953	1·000047	9824	0176	9
10	0·999876	1·000124	0·999747	1·000253	10
11	9784	0216	9655	0345	11
12	9678	0322	9549	0451	12
13	9559	0441	9430	0570	13
14	9429	0572	9299	0701	14
15	9289	0712	9160	0841	15
16	9131	0870	9002	0999	16
17	8970	1031	8841	1160	17
18	8782	1219	8654	1348	18
19	8588	1413	8460	1542	19
20	0·998388	1·001615	0·998259	1·001744	20
21	8176	1828	8047	1957	21
22	7956	2048	7828	2177	22
23	7730	2276	7601	2405	23
24	7495	2511	7367	2641	24
25	7249	2759	7120	2888	25
26	6994	3014	6866	3144	26
27	6732	3278	6603	3408	27
28	6460	3553	6331	3682	28
29	6179	3835	6051	3965	29
30	0·995894	1·004123	0·995765	1·004253	30
31	560	442	547	455	31
32	530	473	517	486	32
33	498	505	485	518	33
34	465	538	452	551	34
35	431	572	418	586	35
36	396	608	383	621	36
37	360	645	347	657	37
38	323	682	310	694	38
39	286	719	273	732	39
40	0·99248	1·00757	0·99235	1·00770	40
41	210	796	197	809	41
42	171	836	158	849	42
43	131	876	118	889	43
44	091	917	078	929	44
45	050	958	037	971	45

Tabelle der Dichten und Volumina des Wassers.

Temperatur	Bei 0° = 1 gesetzt		Bei 4° = 1 gesetzt		Temperatur
	Dichte	Volum	Dichte	Volum	
+ 46	009	1·01001	0·98996	1·01014	+ 46
47	0·98967	044	954	057	47
48	923	088	910	101	48
49	878	134	865	148	49
50	0·98832	1·01182	0·98819	1·01195	50
51	785	230	772	243	51
52	737	279	725	292	52
53	689	328	677	341	53
54	642	377	629	390	54
55	594	426	581	439	55
56	547	475	534	488	56
57	499	524	486	537	57
58	450	574	437	587	58
59	401	625	388	638	59
60	0·98350	1·01678	0·98338	1·01691	60
61	299	731	286	744	61
62	247	789	234	798	62
63	194	839	182	852	63
64	140	895	128	908	64
65	086	951	074	964	65
66	036	1·02008	019	1·02021	66
67	0·97977	065	0·97964	078	67
68	921	124	908	137	68
69	864	183	851	196	69
70	0·97807	1·02243	0·97794	1·02256	70
71	749	303	736	316	71
72	690	365	677	378	72
73	631	427	618	440	73
74	571	490	558	503	74
75	511	553	498	566	75
76	450	617	438	630	76
77	389	681	377	694	77
78	328	745	316	758	78
79	267	809	255	822	79
80	0·97206	1·02874	0·97194	1·02887	80
81	145	939	132	952	81
82	083	1·03005	070	1·03018	82
83	020	072	007	085	83
84	0·96956	139	0·96943	153	84
85	892	207	879	221	85
86	828	276	815	289	86
87	764	345	751	358	87
88	699	414	687	427	88
89	634	484	622	497	89
90	0·96568	1·03554	0·96556	1·03567	90
91	502	625	490	638	91
92	435	697	423	710	92
93	368	770	356	782	93
94	300	844	288	856	94
95	231	918	219	931	95
96	161	993	149	1·04006	96
97	091	1·04069	079	082	97
98	020	145	008	158	98
99	0·95949	222	0·965937	235	99
100	0·95879	1·04299	0·965866	1·04312	100

Um auch für Temperaturen über 100° die Ausdehnung zu messen, hat Hirn in einem kupfernen Dilatometer von grossen Dimensionen und eigenthümlicher Construction das Wasser unter einem Drucke einer 10·5 m hohen Quecksilbersäule bis auf 182° erhitzt und dessen Volumzunahme bestimmt. Er giebt für die Volumina des Wassers, bezogen auf 1 bei 0°, folgende Werthe:

100°	1·04315
120°	1·05992
140°	1·07949
160°	1·10149
180°	1·12678
200°	1·15899

Es erübrigt uns noch, einige empirische Gleichungen für die Ausdehnung des Wassers mitzutheilen, welche von mehreren Physikern berechnet worden sind. Dieselben haben keinen theoretischen Werth und gelten stets nur innerhalb jenes Intervalls der Temperatur, für welches sie abgeleitet wurden.

So ist nach Kopp das Volum des Wassers (bei 0 = 1 gesetzt):

Zwischen 0° und 25°

$$V = 1 - 0{\cdot}000061045\,t + 0{\cdot}0000077183\,t^2 - 0{\cdot}00000003734\,t^3;$$

zwischen 25° und 50°

$$V = 1 - 0{\cdot}000065415\,t + 0{\cdot}00000775887\,t^2 - 0{\cdot}000000035408\,t^3;$$

von 50° bis 75°

$$V = 1 + 0{\cdot}00005916\,t + 0{\cdot}0000031849\,t^2 + 0{\cdot}0000000072848\,t^3;$$

von 75° bis 100°

$$V = 1 + 0{\cdot}00008645\,t + 0{\cdot}0000031892\,t^2 + 0{\cdot}0000000024487\,t^3.$$

Frankenheim hat nach Pierre's Versuchen, welche für niedrigere Temperaturen sehr gut mit denen von Kopp übereinstimmen, ähnliche Formeln berechnet. Für Temperaturen von — 15° bis 0° giebt er die Formel

$$V = 1 - 0{\cdot}00009417\,t + 0{\cdot}000001449\,t^2 - 0{\cdot}0000005985\,t^3.$$

Rosetti berechnete für das Temperaturintervall von — 5 bis 100° eine einzige Formel, welche in der Nähe des Dichtemaximums bis auf die sechste Decimale, bei höheren Temperaturen bis auf $\pm$ 0·00003 mit den Beobachtungen stimmt; dieselbe lautet:

$$V_t = 1 + A\,(t - 4^0)^2 - B\,(t - 4^0)^{2{\cdot}6} + C\,(t - 4^0)^3,$$

worin:

$$A = 0{\cdot}00000837991, \quad \log A = 4{\cdot}9232394 - 10$$
$$B = 0{\cdot}000000378702, \quad \log B = 3{\cdot}5782972 - 10$$
$$C = 0{\cdot}0000000224329, \quad \log C = 2{\cdot}3508853 - 10$$

dabei ist das Volum bei 4° = 1 gesetzt.

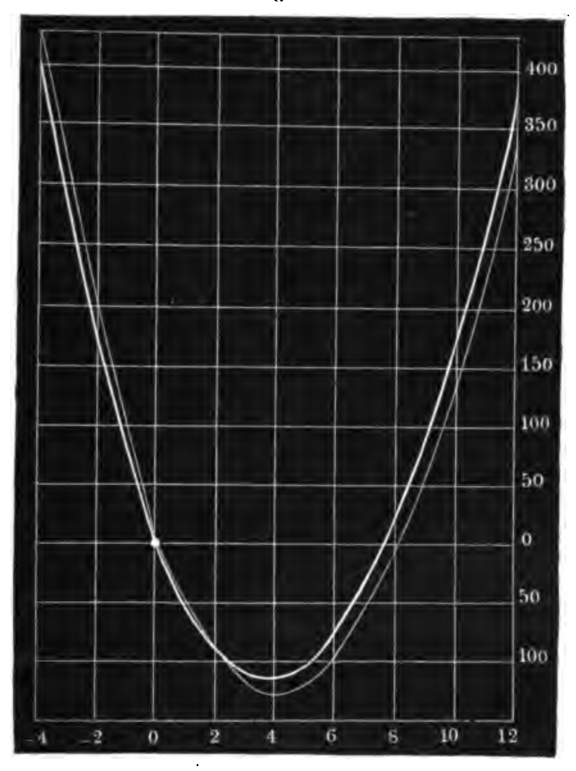
In Fig. 48 ist der Gang der Ausdehnung des Wassers zwischen — 4° und + 12° nach den Versuchen von Plücker und Geissler graphisch dargestellt und zwar durch die stark gezogene Curve. Die andere Curve entspricht den Versuchen von Despretz, welche sich sehr gut auf die von Plücker und Geissler erhaltenen Resultate reduciren

lassen, wenn man annimmt, dass er nur einen unbedeutenden Fehler in der Bestimmung der Glasausdehnung gemacht habe.

Die Abscissen dieser Figur sind den Temperaturgraden, die Ordinaten den Milliontheilen des Volumens von 0° proportional.

Ein Salzgehalt erniedrigt die Temperatur des Dichtemaximums, weshalb auch das Meerwasser eine solche Erniedrigung zeigt. Nach

Fig. 48.



Rosetti beträgt diese Temperatur für das adriatische Meer zwischen — 3·2° und — 3·9°. Ueber die Temperaturen der grössten Dichte von Salzlösungen liegen einige Untersuchungen von Despretz (*Ann. d. Chim. et de Phys. T. LXX*) und von Rosetti (Pogg. Ann. Ergbd. V, S. 273) vor.

Die Ausdehnung der übrigen tropfbaren Flüssigkeiten; Weingeistthermometer. Dieselbe wird am sichersten mittelst des Dilatometers, Seite 48 Fig. 32, bestimmt. Man ermittelt zuerst nach der in §. 11 gegebenen Anleitung das Volum des Gefässes bis zum Nullpunkte V_0 und das Volum einer Abtheilung der Röhre v_0 bei 0°, sodann den Ausdehnungscoëfficienten des Glases γ durch Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers oder des Wassers. Man

18

füllt sodann das Gefäss mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, ermittelt deren Gewicht P und beobachtet dann den Theilstrich n, bis zu welchem sie bei t^0 reicht. Es ist dann ihr Volum bei t^0

$$V_t = (V_0 + n v_0)(1 + \gamma t),$$

und ihre Dichte bei t^0

$$D_t = \frac{P}{(V_0 + n v_0)(1 + \gamma t)}.$$

Bei der Ausmittelung des Gewichtes P ist nicht zu vergessen, dass der Apparat vorher mit Luft gefüllt gewogen wurde, deren Gewicht p aus dem Barometerstand B_0 und der Temperatur t nach der später mitzutheilenden Formel

$$p = \frac{0{\cdot}001293\, B_0}{(1 + 0{\cdot}003667\, t)\, 760}\, V_0$$

zu berechnen und in Abzug zu bringen ist. Den Auftrieb der Luft braucht man dann nicht zu berücksichtigen, da er bei den Wägungen vor und nach der Füllung in gleicher Weise in Abzug kommt. Will man auch noch auf die Aenderungen des Auftriebs Rücksicht nehmen, so geschieht dies am einfachsten und sichersten nach Régnault's Methode, indem man ein gleich grosses verschlossenes Dilatometergefäss als Tara auf der andern Wagschale benutzt.

Nach dieser Methode haben insbesondere Kopp und Pierre die Ausdehnungen vieler Flüssigkeiten zwischen 0° und ihrem Siedepunkte untersucht und dabei gefunden, dass sich ihr Volum nach einer Gleichung von der Form

$$V_t = V_0 (1 + a t + b t^2 + c t^3 + d t^4)$$

ausdrücken lasse, wobei meistens das Glied $d t^4$ als verschwindend klein vernachlässigt werden kann.

Pierre fand für Brom (specif. Gew. = 3·1872):

$$V_t = V_0 (1 + 0{\cdot}00103818\, t + 0{\cdot}0000017114\, t^2 + 0{\cdot}000000005447\, t^3).$$

Kopp fand für:

Wässerige Schwefelsäure (von 1·755 specif. Gew. bei 0°):

$$V = 1 + 0{\cdot}000626\, t - 0{\cdot}00000048836\, t^2 + 0{\cdot}000000002795\, t^3.$$

Alkohol (specif. Gew. 0·80950; Siedepunkt 78·4°):

$$V_t = V_0 (1 + 0{\cdot}00104139\, t + 0{\cdot}0000007836\, t^2 + 0{\cdot}000000017618\, t^3)$$

(von 0° bis 79·8° gültig).

Aether (specif. Gew. 0·73658; Siedepunkt 34·9°):

$$V_t = V_0 (1 + 0{\cdot}00148026\, t + 0{\cdot}00000350316\, t^2 + 0{\cdot}000000027007\, t^3)$$

(von 0° bis 33°).

Die folgende Tabelle giebt das nach diesen Formeln berechnete Volumen der beiden genannten Flüssigkeiten von 10 zu 10 Grad.

	Alkohol	Aether
0	1·00000	1·00000
10	1·01052	1·01518
20	1·02128	1·03122
30	1·03242	1·04829
40	1·04404	—
50	1·05632	—
60	1·06910	—
70	1·08278	—
80	1·09735	—

Hirn untersuchte unter starkem Drucke Alkohol bis 160°, Aether bis 120° u. s. f. und fand beispielsweise die Werthe der Constanten

für Alkohol	für Aether
$a = 0·00073892265$	$a = 0·0013489059$
$b = 0·00001055235$	$b = 0·0000065537$
$c = 0·000000092480842$	$c = -0·000000034490756$
$d = 0·00000000040413567$	$d = 0·0000000033772062.$

Recknagel untersuchte die Volumina des Alkohols bei verschiedenem Wassergehalt und zwar speciell auch bei sehr tiefen Temperaturen. Dies ist von Wichtigkeit wegen der Anwendung des Alkohols als thermometrischer Substanz zur Messung jener Temperaturen, bei welchen das Quecksilber nicht mehr zu brauchen ist. Die Temperatur wurde mittelst des Luftthermometers bestimmt. Eine Vergleichung desselben mit einem absoluten Alkohol enthaltenden Thermometer, welches bei 0° und 15° mit jenem übereinstimmte, ergab folgende Daten:

Luft-thermometer	Alkohol-thermometer	Differenz
+ 15	+ 15	—
0	0	—
— 10	— 9·6°	0·4
— 20	— 19·1	0·9
— 30	— 28·2	1·8
— 40	— 37·0	3·0
— 50	— 45·6	4·4
— 60	— 53·9	6·1
— 70	— 61·9	8·1
— 80	— 69·5	10·5

Man findet also mit dem Alkoholthermometer die Temperaturen zu wenig tief, der Fehler kann bei — 80° über 10° (bei wasserhaltigem Weingeist noch mehr) betragen. Ein Theil dieses Fehlers wird durch den Umstand compensirt, dass Alkohol an den Röhrenwänden hängen bleibt. Letzterer Fehler wächst nach Recknagel mit dem Quadrat der durchlaufenen Anzahl Grade und kann bis über vier Grade betragen.

19 **Bestimmung der cubischen Ausdehnung fester Körper, Volumänderungen derselben beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand.** In der Nähe derjenigen Temperaturgrade, bei welchen der Uebergang eines Körpers aus einem Aggregatzustand in den andern stattfindet, ist seine Ausdehnung meist unregelmässig; im Moment des Flüssigwerdens fester Körper findet dann häufig noch eine gleichsam stossweise Volumveränderung statt. Einzelne hierhergehörige Thatsachen, namentlich beim Wasser, sind schon längst bekannt; eine zusammenhängende Untersuchung über die Aenderung des Volumens einer Reihe von festen Körpern im Moment des Schmelzens hat aber erst Kopp angestellt.

Er bediente sich zu dieser Untersuchung thermometerartiger Apparate, deren Einrichtung aus Fig. 49 deutlich sein wird. (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XCIII.) — Ein Glasröhrchen *a*, welches den zu untersuchenden festen Körper enthält, wird in einen etwas weiteren, unten zugeschmolzenen Glascylinder eingesetzt, und dieser, nachdem er mit einer passenden Flüssigkeit gefüllt worden ist, durch einen Kork geschlossen, in dessen Mitte ein graduirtes Glasröhrchen steckt. Man muss dabei die grösste Vorsicht anwenden, dass in dem durch den Kork abgesperrten Raume durchaus keine Luftblasen zurückbleiben.

Damit der Kork, der natürlich fehlerfrei sein muss, fest und sicher schliesse, wird er erst mit Wasser durchfeuchtet und dann in Oel getaucht, welches über 100° erwärmt ist; das Oel tritt dann durch den ganzen Kork hindurch an die Stelle des verdampfenden Wassers und macht ihn undurchdringlich für Wasser. Damit der Kork besser festsitze, ist der obere Rand des Glascylinders etwas eingezogen.

Zunächst wurde nun das Gewicht des leeren Apparates bestimmt, sodann das absolute und specifische Gewicht des zu untersuchenden Körpers ermittelt und, nachdem der noch übrige Raum des Apparates mit Wasser gefüllt und der Kork aufgesetzt war, durch eine dritte Wägung das Gewicht des eingeschlossenen Wassers bestimmt.

Sicherer würde man wohl vorgehen, wenn man den Kork ganz vermeiden würde. Man brauchte nur das Dilatometer am Boden zu öffnen und nach Einführung des Körpers wieder zuzuschmelzen.

Der so vorgerichtete Apparat wurde nun nebst einem Thermometer in ein Oelbad gebracht, welches durch eine untergesetzte Weingeistlampe einige Zeit hindurch auf einer constanten Temperatur erhal-

ten werden konnte, welche um so höher stieg, je grösser die Flamme der Lampe gemacht wurde. Wenn man überzeugt sein konnte, dass der Apparat vollständig die Temperatur des Oelbades angenommen habe, wurde jedesmal der Stand des Thermometers und der Stand des Wassers in der graduirten Röhre des Apparates abgelesen. Aus diesen Ablesungen kann man nun die cubische Ausdehnung des im Röhrchen *a* enthaltenen festen Körpers berechnen, vorausgesetzt, dass man den Rauminhalt der Röhre zwischen je zwei Theilstrichen, das Ausdehnungsgesetz der Flüssigkeit im Apparate (in den meisten Fällen Wasser) und das Ausdehnungsgesetz des Glasgefässes, gehörig in Betracht zieht.

Fig. 49.

Diese Methode eignet sich besonders für solche Körper, bei welchen die lineare Ausdehnung nicht bestimmt werden kann.

Um die Ausdehnung zu ermitteln, welche bei der Schmelzung des festen Körpers stattfindet, muss man den Stand des Wassers in der graduirten Röhre des Apparates, Fig. 49, bei einer Temperatur beobachten, welche nur wenig unter dem Schmelzpunkte liegt, und dann nach erfolgter Schmelzung eine zweite Beobachtung möglichst nahe über dem Schmelzpunkte machen.

Nach dieser Methode fand Kopp das Volumen des Phosphors (Schmelzpunkt 44° C.) für

0° C.	1·0000	
20	1·0077	
40	1·0153	
44	1·0160	fest
	1·0517	flüssig
50	1·0549	
70	1·0656.	

Diese Resultate sind in Fig. 50 (a. f. S.) graphisch dargestellt. Der Phosphor, welcher sich vor und nach der Schmelzung ziemlich gleichförmig ausdehnt, erfährt also eine stossweise Ausdehnung im Moment der Schmelzung.

Für Schwefel (rhombisch krystallisirten) fand Kopp die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Volumina wie folgt:

0° C.	1·0000	
30	1·0051	
60	1·0127	
90	1·0202	
115	1·0956	fest
	1·1504	flüssig
140	1·1636	
160	1·1741.	

Bis gegen 60° hin ist die Ausdehnung des Schwefels unbedeutend und ziemlich gleichförmig; von 90° an wächst sie bedeutend, um bei der Schmelzung noch eine stossweisse Zunahme zu erfahren.

Bei den Versuchen mit Schwefel war verdünnte Schwefelsäure statt Wasser in dem Apparate, Fig. 49, angewandt worden.

Fig. 50.

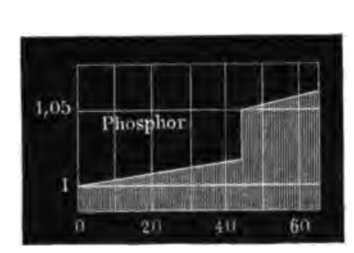
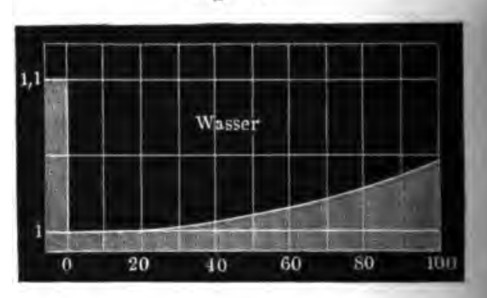


Fig. 51.



Ein ganz eigenthümliches Verhalten beobachtet man beim Erstarren des **Wassers**, indem sich dasselbe beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand **bedeutend** ausdehnt, was dann auch zur Folge hat, dass das **Eis** auf Wasser, selbst auf kochendem, schwimmt.

Um die Ausdehnung des Wassers im Momente des Gefrierens zu ermitteln, wurde das Röhrchen *a*, Fig. 49, mit **luftfreiem** Wasser und der übrige Apparat mit Terpentinöl gefüllt. Zuerst wurde der ganze Apparat durch Eintauchen in schmelzenden Schnee auf 0° erkaltet und der entsprechende Stand der Messröhre abgelesen; danach wurde der Apparat in eine Kältemischung von ungefähr — 10° gesetzt, und nach dem Erstarren des Wassers die Messröhre abermals abgelesen. Nach **Kopp's** Versuchen ist das specifische Gewicht des Eises bei 0 Grad 0·908, also die Ausdehnung, welche das Wasser im Moment des Festwerdens erleidet, $\frac{1}{10}$ von dem Volumen des Wassers bei 0°. Nach **Plücker** und **Geissler** (Pogg. Ann. T. CLXIII) ist das specifische Gewicht des Eises bei 0° gleich 0·9158, nach **Brunner** ist es 0·918, nach **Bunsen** 0·91674.

Dufour bestimmte das specifische Gewicht des luftfreien Eises dadurch, dass er eine Mischung von **Steinöl** (specifisches Gewicht 0·82) und **Chloroform** (specifisches Gewicht 1·50) herstellte, in welcher ein Eisstück eben schwebt, und dann das specifische Gewicht dieser Mischung ermittelte. Durch eine grosse Reihe nach dieser Methode mit Sorgfalt angestellter Versuche fand **Dufour** das specifische Gewicht des **Eises** bei 0° gleich 0·9178; die Ausdehnung im Moment des Erstarrens beträgt demnach 0·0895 oder nahe $\frac{1}{11}$ vom Volumen des Wassers bei 0°.

Die Contraction des Eises beim Schmelzen und die Ausdehnung des Wassers bei einer Temperaturerhöhung von 0 bis 100° sind in Fig. 51 graphisch dargestellt.

Die bei der Eisbildung stattfindende Raumvergrösserung geht mit solcher Gewalt vor sich, dass vollständig mit Wasser gefüllte und wohl verschlossene Gefässe in Folge der Eisbildung bersten. Die Akademiker von Florenz stellten diesen Versuch mit kupfernen Kugeln an.

Fig. 52.

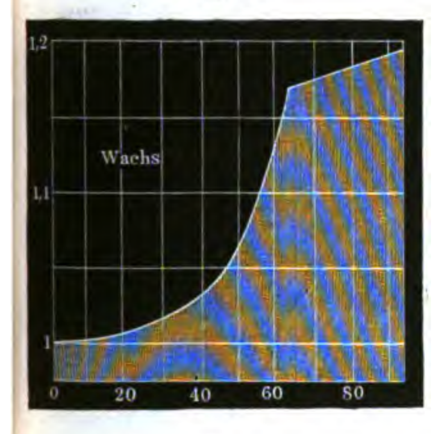
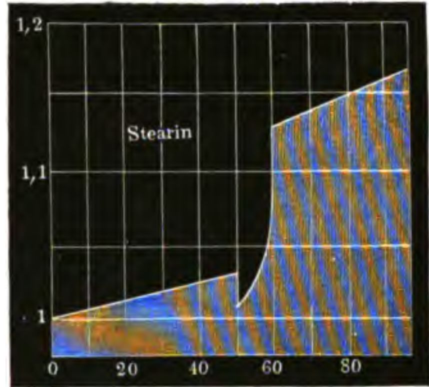


Fig. 53.



Selbst eiserne Bombenkugeln hat man auf diese Weise aus einander getrieben.

Dass das Eis ein um so kleineres Volumen einnimmt, je tiefer die Temperatur unter 0° sinkt, ist bereits am Schlusse des §. 6 bemerkt worden.

Fig. 52 stellt, nach Kopp's Versuchen, das Ausdehnungsgesetz des weissen Wachses (Schmelzpunkt 64°) und Fig. 53 das des Stearins (Schmelzpunkt 60°) dar. Der letztere Körper zeigt die Eigenthümlichkeit, dass er sich bei 50° plötzlich zusammenzieht, um sich nachher bei steigender Temperatur rasch wieder auszudehnen.

Wirkung der Temperaturerhöhung auf Gase, Ausdehnung bei constantem Drucke, Ausdehnungscoëfficient der Luft. 20 Wir haben bei den bisherigen Betrachtungen angenommen, dass die Körper während der Temperaturerhöhung dem gewöhnlichen Luftdrucke oder auch, wie z. B. das Quecksilber im luftleeren Thermometer, gar keinem merklichen Drucke ausgesetzt seien, so dass ihrer Ausdehnung kein Hinderniss entgegenstand. In §. 7 haben wir im Vorübergehen darauf hingewiesen, dass in dem Falle, wo die Ausdehnung mit Gewalt gehindert wird, durch die Temperaturerhöhung ein ausserordentlich grosser Druck nach aussen zu Stande kommt, dem nur durch einen ebenso grossen Gegendruck das Gleichgewicht gehalten werden kann.

Bei den Gasen, deren Verhalten gegenüber der Temperaturerhöhung wir nun studiren wollen, kommen ebenfalls die beiden Wirkungen: Volumvermehrung und Druckvermehrung, in Betracht. Um

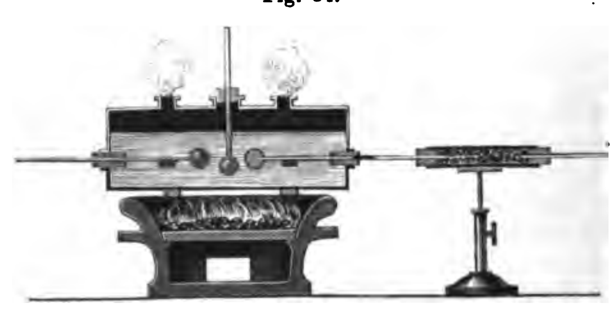
sie getrennt beobachten und messen zu können, müssen wir das eine Mal den Druck constant erhalten, so dass nur das Volum sich ändern kann, das andere Mal das Volum constant erhalten, so dass nur der Druck verändert wird. Das erstere Verfahren wollen wir in diesem, das letztere im nächsten Paragraphen besprechen.

Die Ausdehnung der Gase bei constantem Drucke wurde, wenn wir von älteren ganz ungenauen Messungen absehen, zuerst von Gay-Lussac nach einem Verfahren untersucht, welches heute fast nur mehr historischen Werth hat. Gay-Lussac bediente sich dazu eines Dilatometers, in welchem er das trockene Gas mittelst eines Quecksilberfadens abschloss. Dasselbe bestand aus einem kugelförmigen Glasgefässe von 0·8 bis 1 cm Durchmesser mit einer 30 bis 40 cm langen, 1 bis 1·5 mm weiten angesetzten Röhre. Letztere war kalibrirt und eingetheilt und ausserdem das Verhältniss zwischen dem Volum der Kugel und dem zwischen zwei Theilstrichen der Röhre ermittelt. Das Verfahren stimmt also im Wesentlichen ganz mit dem für die tropfbaren Flüssigkeiten beschriebenen überein. Das Dilatometer wurde in horizontaler Lage einmal in schmelzendem Eise, dann in siedendem Wasser beobachtet und dafür gesorgt, dass der ganze durch den Quecksilberindex abgesperrte Gasraum der Temperatur des Bades ausgesetzt war.

Fig. 54 zeigt den hierzu benutzten einfachen Apparat. Die vorgesetzte Chlorcalciumröhre, durch welche das Gas in den entleerten Apparat eingeführt wurde, hatte den Zweck, dasselbe zu trocknen.

Mit Berücksichtigung aller Correctionen fand Gay-Lussac für den Ausdehnungscoëefficienten der trockenen Luft sowohl als aller trocke-

Fig. 54.

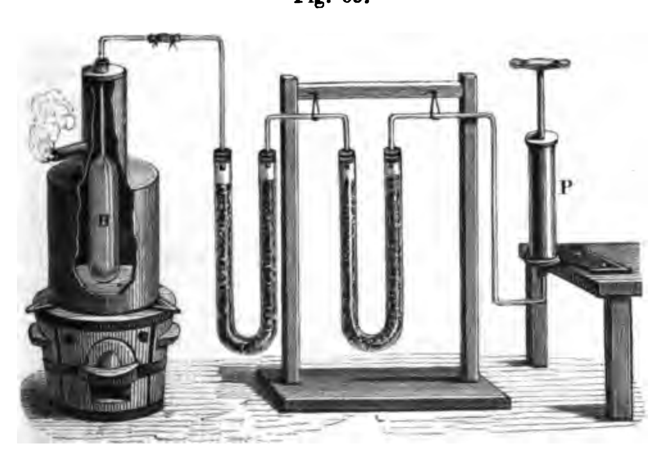


nen Gasarten den Werth 0·375, bezogen auf das Intervall 0 bis 100°. Bei einer Untersuchung, welche Rudberg über die Schmelzpunkte von Zinn, Kadmium und Blei ausführte, drängten sich ihm Zweifel über die Richtigkeit dieser für die Wissenschaft so wichtigen Constanten auf. Er suchte dieselbe nach einer andern Methode zu bestimmen und fand statt 0·375 die Zahl 0·365.

Rudberg wandte zu seinen Versuchen eine nicht gar lange, mit einem kugelförmigen oder cylindrischen Gefäss von 6 bis 7 cbcm Inhalt versehene Thermometerröhre an, welche auf der andern Seite in eine feine Spitze ausgezogen war. Das Gefäss wird dadurch mit trockener Luft gefüllt, dass man die Spitze der Röhre mittelst eines Korkes in eine Chlorcalciumröhre steckt und sie alsdann durch die Spirituslampe erwärmt. Dadurch wird ein Theil der in dem Gefäss enthaltenen Luft ausgetrieben und diejenige Luftmenge, welche dafür beim Erkalten der Kugel wieder eintritt, ist vollkommen trocken, weil sie ja erst zwischen den Chlorcalciumstücken hindurchstreichen musste. Diese Operation wiederholte Rudberg etwa funfzigmal, um auch die letzte Spur von Feuchtigkeit aus der Kugel zu entfernen. Statt dieser Austrocknungsmethode wendete er auch folgende an: Das Gefäss wurde, wie Fig. 55 andeutet, mit Chlorcalciumröhren und einer Luftpumpe in Verbindung gebracht, ausgepumpt und dann wieder Luft in die Kugel eingelassen, welche vorher auch durch das Chlorcalcium streichen musste. Auch diese Operation wurde gegen fünfzigmal wiederholt. Die Resultate fielen ganz gleich aus, es mochte nun die eine oder die andere Austrocknungsmethode angewendet worden sein.

Nachdem die Luft im Gefäss B vollständig ausgetrocknet war, wurde es in einen Siedeapparat gebracht, d. h. in ein Gefäss von der Art, wie dies Fig. 55 gleichfalls andeutet, so dass das Gefäss B und der grösste Theil der Röhre von den Dämpfen des siedenden Wassers umgeben war. Nachdem man das Sieden des Wassers fast eine Stunde lang unterhalten

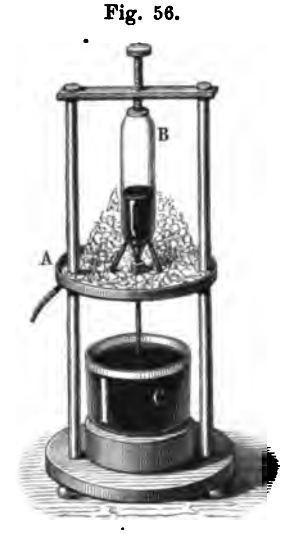
Fig. 55.



hatte, konnte man sicher sein, dass die Luft in der Kugel und in der Röhre wirklich die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hatte, und nun wurde die Spitze der Röhre mit dem Löthrohre zugeschmolzen.

Nachdem das Gefäss erkaltet war, wurde es auf ein durch einen besondern Träger gehaltenes Metallschälchen A, Fig. 56, gebracht. Dieses Schälchen hatte ungefähr die Grösse und Gestalt eines Uhrglases; es hat in der Mitte eine Oeffnung, durch welche die an dem Gefässe B befindliche Röhre hindurchgesteckt wird, so dass die zugeschmolzene Spitze nach unten gerichtet ist. Lässt man die Spitze in ein Gefäss mit Quecksilber eintauchen, so wird, wenn man sie abbricht, das Quecksilber durch die Röhre in das Gefäss eindringen und einen Theil derselben ausfüllen, weil die Luftmenge, welche bei der Siedetemperatur das Gefäss B ganz ausfüllte, jetzt einen kleineren Raum einnimmt. Die noch in B enthaltene Luft muss aber auf 0° erkaltet werden, und dies geschieht dadurch, dass man schmelzenden Schnee auf das Schälchen bringt. In dem Maasse, als der Schnee wegschmilzt, muss neuer nachgebracht werden. War das Gefäss B lange genug mit dem schmelzenden Schnee in Berührung, so dass man überzeugt sein kann, es habe wirklich die Temperatur von 0° angenommen, so wird, um das Ausfliessen des Quecksilbers zu verhindern, die Spitze der Röhre noch unter dem Quecksilber mit Wachs verstopft, das Gefäss B auf die Wage gebracht und das Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers bestimmt (es versteht sich, dass man schon vorher das Gewicht des leeren Gefässes bestimmt hat).

Fig. 56.



Wir wollen mit p das absolute und mit s das specifische Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers bezeichnen, so ist das Volumen desselben

$$v = \frac{p}{s}.$$

Dieses Quecksilber nimmt den Raum ein, um welchen sich die Luft, welche bei der Siedehitze das Gefäss ausfüllte, beim Erkalten bis auf 0° zusammenzog. Das Ende der Röhre wurde nun etwas umgebogen, die Spitze in ein Schälchen mit Quecksilber getaucht und durch sorgfältiges Auskochen alle Luft entfernt, so dass das Gefäss B beim Erkalten ganz mit Quecksilber gefüllt wurde. Nach dem Erkalten wurde es noch mit Schnee umgeben, so dass es sich mit Quecksilber von 0° füllen musste. Durch eine abermalige Wägung wird das Gewicht P des Quecksilbers bestimmt, welches bei 0° das ganze Gefäss ausfüllt. — Daraus ergiebt sich das Volumen des ganzen Glasgefässes sammt der Röhre bis zur Spitze bei 0°

$$V = \frac{P}{s}.$$

Bei einer Temperatur von t^0, bei welcher die Spitze zugeschmolzen wurde, war aber das Volumen des ganzen Glasgefässes

$$V_t = \frac{P}{s}(1 + \gamma t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

wenn γ den Ausdehnungscoëfficienten des Glases bezeichnet.

Die Luft, welche bei t^0 den Raum V_t ausfüllte, zieht sich also, auf 0^0 erkaltet, auf den Raum

$$v' = V - v = \frac{P - p}{s}$$

zusammen.

Bei der in Fig. 56 dargestellten Stellung des Glasgefässes B ist der Druck, unter welchem die in B enthaltene auf 0^0 erkaltete Luft steht, gleich $H' - h$, wenn H' den Barometerstand des Beobachtungsmomentes und h den Höhenunterschied der Quecksilberspiegel in B und C, Fig. 56, bezeichnet.

Wäre dieselbe Luftmasse bei 0^0 dem Druck H ausgesetzt gewesen, welcher gleich ist dem Barometerstand des Moments, in welchem die Spitze des Gefässes B zugeschmolzen wurde, so wäre ihr Volumen gewesen

$$v'' = v' \frac{H' - h}{H} = \frac{P - p}{s} \cdot \frac{H' - h}{H} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Das Luftquantum, welches bei t^0 das Volum V_t einnahm, zieht sich also bei unverändertem Druck auf das Volumen v'' zusammen, wenn es auf 0^0 erkaltet wird. Bezeichnen wir mit α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft (auf eine Temperaturerhöhung von 1^0 bezogen), so haben wir also

$$V_t = v''(1 + \alpha t).$$

Substituirt man für V_t und v'' ihre Werthe bei (1) und (2), so ergiebt sich die Gleichung

$$P.H(1 + \gamma t) = (P - p)(H' - h)(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

nach welcher der Werth von α berechnet werden kann, wenn die übrigen Grössen durch das oben beschriebene Verfahren ermittelt worden sind.

Bei einem derartigen Versuche ergab sich $p = 41{\cdot}722$ g, $P = 173{\cdot}443$ g; ferner war $H = 763{\cdot}6$ mm, bei welchem Druck die Siedetemperatur des Wassers $100{\cdot}13^0$ beträgt. $H = 775{\cdot}8$ mm und $h = 38{\cdot}1$ mm. Danach ergiebt sich

$$\alpha = 0{\cdot}003659,$$

wenn wir für den Ausdehnungscoëfficienten des Glases den Werth 0·000025 setzen.

Die bei dieser Berechnung zu Grunde gelegten Data sind den von Rudberg selbst angestellten Beobachtungen entnommen, und zwar sind es diejenigen, welche den grössten Werth für den Ausdehnungscoëffi-

cienten der Luft geben. Der kleinste Werth, den er auf diese Weise gefunden hat, ist 0·3636 und das Mittel aus seinen Versuchen 0·3646. (Pogg. Annal. Bd. XLI.)

Nach der eben beschriebenen Methode hat auch Régnault, nachdem er dieselbe noch weiter vervollkommnet und einige Fehlerquellen eliminirt hatte, eine Reihe von Bestimmungen des Ausdehnungscoëfficienten der trockenen Luft ausgeführt und im Mittel aus vierzehn sorgfältigen Messungen den Werth 0·0036623 erhalten. Man kann jedoch dieser Methode den principiellen Einwurf machen, dass der Druck nicht ganz constant bleibt, da er bei 0⁰ um die aufgesaugte Quecksilbersäule geringer ist als bei 100⁰.

Dieser Einwurf entfällt gänzlich bei den Versuchen, welche Régnault nach der folgenden Methode angestellt hat. Fig. 57.

Ein Glasballon ist durch eine sehr enge Röhre Ccn mit dem aus zwei Röhren bestehenden Manometer nRq verbunden, welches bei R mit einem sogenannten Drei-Weghahn versehen ist. Das Glasrohr Cc besteht aus zwei Stücken, welche bei d durch ein Metallrohr verbunden sind, in welchem ein seitliches Röhrchen a eingesetzt ist.

Um den Ballon mit trockner Luft zu füllen, wird zunächst der Hahn R in die Stellung der Fig. 58 gebracht, alsdann evacuirt man

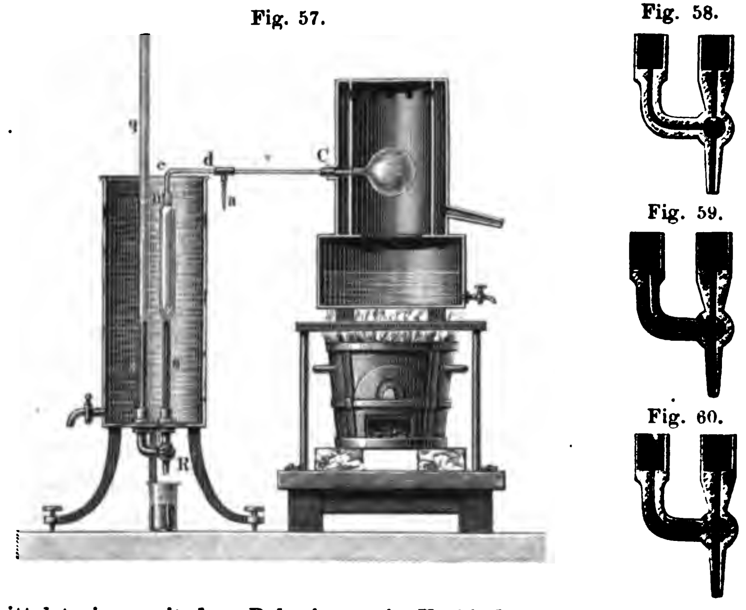


Fig. 57.

Fig. 58.

Fig. 59.

Fig. 60.

mittelst einer mit dem Röhrchen a in Verbindung gesetzten Luftpumpe und lässt durch ein Chlorcalciumrohr wieder Luft einströmen. Ist diese Operation mehrmals wiederholt und so der Ballon mit trockner Luft gefüllt worden, so wird Quecksilber in den offenen Schenkel q des Manometers eingegossen und zuvor der Hahn R so gestellt, Fig. 60, dass beide

Röhren des Instrumentes in Verbindung stehen. Der Ballon wird nun mit schmelzendem Schnee umgeben und dadurch auf 0^0 erkaltet und alsdann so viel Quecksilber in das Rohr q nachgegossen, dass es in dem Rohre links eben bis zum Merkzeichen n reicht, und sogleich das Röhrchen a vor dem Löthrohre zugeschmolzen. Das Quecksilber steht nun in beiden Schenkeln des Manometers gleich hoch, weil der obere Theil von beiden bis zum Momente des Zuschmelzens mit der äusseren Luft in Verbindung stand. Die im Ballon jetzt abgesperrte bis auf 0^0 erkaltete Luft steht also gerade unter dem Druck der Atmosphäre, welcher durch den Barometerstand gemessen wird, welcher in dem Momente des Zuschmelzens herrschte.

Nun wird der Schnee entfernt und das Wasser im untern Theil des Gefässes, welches den Ballon umgiebt, bis zum Sieden erwärmt. Indem die Temperatur der Luft im Ballon steigt, dehnt sie sich aus und drückt das Quecksilber in dem mit dem Ballon in Verbindung stehenden Schenkel des Manometers herab. Man lässt nun durch abwechselnde Stellung des Hahns R nach Fig. 58 und Fig. 60 so lange Quecksilber ausfliessen, bis es in beiden communicirenden Schenkeln wiederum gleich hoch steht, so dass bei unverändertem Barometerstande die abgesperrte Luft unter demselben Drucke (dem Atmosphärendrucke) wie früher sich befindet. Man notirt in diesem Momente den Barometerstand H, und die Temperatur τ des Wassers am Manometer, welche man möglichst nahe der Umgebungstemperatur ϑ wählt. Das ganze Luftvolum zerfällt nun in drei Theile: der erste Theil wird vom Ballon eingenommen, dessen Volum bei 0^0 durch Kalibration $= V_0$ bestimmt worden war; der zweite sehr kleine Theil erfüllt die Capillarröhre bis zur Marke n, dieser betrage bei der Umgebungstemperatur v, endlich der Theil zwischen n und s, dessen Volum dadurch ermittelt wird, dass man Quecksilber von bekannter Temperatur von n bis s ausfliessen lässt und wägt. Dieses letztere Volumen betrage bei 0^0 v_0'.

So lange der Ballon von Eis umgeben ist, haben wir also

erstens: Luft vom Volum V_0 bei der Temperatur 0^0,
dann: „ „ „ v_0 „ „ „ ϑ.

(Die Glasausdehnung dieses Theils kommt nicht in Betracht).

Sobald der Ballon vom Dampfe des siedenden Wassers umgeben ist, dessen Siedetemperatur t sein mag, so haben wir

erstens Luft vom Volum $V_0\,(1 + \gamma t)$ bei der Temperatur t,
dann „ „ „ v „ „ „ „ ϑ
wie früher,
endlich „ „ „ $v_0'\,(1 + \gamma \tau)$ „ „ „ τ.

Man nimmt nun an, dass die Ausdehnung der Luft proportional der Temperaturerhöhung, d. h. der Ausdehnungscoëfficient per Grad α eine constante Grösse sei.

Die Luft vom Volum $V_0 (1 + \gamma t)$ bei t^0 hätte demnach bei 0^0 das Volum . . . . $\frac{V_0 (1 + \gamma t)}{1 + \alpha t}$

und die Luft vom Volum $v' (1 + \gamma \tau)$ bei τ hätte analog bei 0^0 das Volum . . . . $\frac{v' (1 + \gamma \tau)}{1 + \alpha \tau}$.

Diese beiden Volumina zusammen müssen aber eben so viel betragen, als das Volum V_0 im Ballon bei 0^0 betrug, da die Luft in der Verbindungsröhre keine Aenderung in der Temperatur und im Drucke erfahren hat. Wir haben also

$$V_0 = \frac{V_0 (1 + \gamma t)}{1 + \alpha t} + \frac{v' (1 + \gamma \tau)}{1 + \alpha \tau}$$

und daraus:

$$\alpha = \frac{1 + \gamma t}{t\left[1 - \frac{v'}{V_0} \frac{1 + \gamma \tau}{1 + \alpha \tau}\right]} - \frac{1}{t}.$$

Um aus dieser Gleichung das gesuchte α zu erhalten, verfährt man am bequemsten so, dass man im Ausdruck $1 + \alpha \tau$ auf der rechten Seite der Gleichung zuerst nur einen genäherten Werth hierfür substituirt und dann die Gleichung nach α auflöst. Den so erhaltenen genauern Werth substituirt man wiederum in $1 + \alpha \tau$ und kommt so successive zu dem richtigen Werthe. Sollte sich der Barometerstand oder die Umgebungstemperatnr während des Versuches geändert haben, so sind noch gewisse Correctionen anzubringen resp. eine umständlichere Formel zu benutzen.

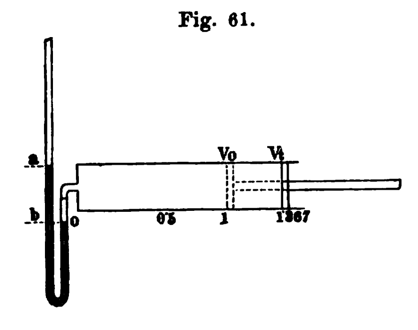
Régnault fand auf diese Weise aus vier Versuchen den Ausdehnungscoëfficienten der trocknen Luft $= 0{\cdot}0036706$.

21 **Druckerhöhung der Gase bei constantem Volum, Spannungscoëfficient der Luft.** Wir wenden uns nun zur zweiten Wirkung der Temperaturerhöhung, welche dann eintritt, wenn man die erste Wirkung, die Ausdehnung, verhindert.

Würden alle Gase dem Gesetze von Mariotte (siehe Bd. I, S. 209) strenge Folge leisten, so brauchten wir die Druckzunahme durch Erwärmung bei constantem Volum nicht erst zu untersuchen, sie wäre nämlich genau gleich der Volumzunahme bei constantem Drucke. Um dies einzusehen, beachte man das Schema Fig. 61. In der horizontalen mit Volumtheilung versehenen Röhre sei ein Kolben ohne Reibung luftdicht verschiebbar, am andern Ende ein Manometer eingesetzt. Bei 0^0 und Atmosphärendruck stehe der Kolben bei 1. Erwärmen wir auf 100^0, so wird derselbe nach $1{\cdot}367$ geschoben, da die Ausdehnung der Luft von 0 bis 100^0 $0{\cdot}367$ des Anfangsvolumens beträgt. Schieben wir

nun mit Gewalt den Kolben nach 1 zurück, so wird zunächst durch die Compression die Luft über 100° erwärmt. Lassen wir diesen Ueberschuss über 100° an die Umgebung abgeben, so haben wir am Ende bei 100° Luft vom Volum 1·367 auf das Volum 1 gebracht. Nach dem Gesetz von Mariotte muss dann der Druck verkehrt wie das Volum sich verhalten. War demnach nach unserer Annahme der Druck zuerst = 1 Atmosphäre, so beträgt er jetzt 1·367 Atmosphären; das Manometer wird eine Zunahme um 0·367 Atmosphären zeigen. Hätten wir nun in einem zweiten Versuche den Kolben in seiner Stellung bei 1 befestigt und dann von 0° auf 100° erwärmt, so wäre das Endergebniss dasselbe, mithin muss auch dann bei 100° die Druckzunahme 0·367 des Druckes bei 0° betragen und es muss die Drucksteigerung ebenso proportional der Temperaturzunahme sein, wie es die Volumsteigerung bei constantem Drucke ist.

Fig. 61.



Ist p_0 der Druck eines Gases bei 0°, p_t der Druck desselben Gases bei gleichem Volum bei t^0, so nennen wir das Verhältniss

$$\frac{p_t - p_0}{p_0 t}$$

den Spannungscoëfficienten (per 1 Grad). Man nennt ihn auch manchmal den „Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Volumen“, was aber offenbar keinen Sinn hat. Man will damit sagen, es sei derjenige Werth des Ausdehnungscoëfficienten, den man unter Zugrundelegung des Mariotte'schen Gesetzes aus der Druckzunahme bei constantem Volumen ableiten kann.

In so weit also das Gesetz von Mariotte richtig ist, ist der Spannungscoëfficient gleich dem Ausdehnungscoëfficienten. Ersteres ist aber bei manchen Gasen nur annähernd, bei vielen gar nicht der Fall. Wir werden also im Allgemeinen die beiden Coëfficienten als verschieden anzunehmen haben und deshalb den Ausdehnungscoëfficienten mit α, den Spannungscoëfficienten mit α' bezeichnen.

Wir wollen nun die Versuche kennen lernen, mittelst welcher direct der Spannungscoëfficient α' für trockene Luft bestimmt wurde. Die von Rudberg, Magnus, Régnault, Jolly, Recknagel eingeschlagenen Verfahrungsweisen sind im Wesentlichen identisch und haben zu sehr nahe übereinstimmenden Werthen geführt. Der von Régnault angewendete Apparat ist derselbe wie in Fig. 57, nur dass der Wasserbehälter als entbehrlich fortbleibt. Man füllt wiederum den Ballon mit trockener Luft, umgiebt ihn mit Eis, füllt das Manometer in beiden Röh-

ren bis zur Marke bei n und schmilzt dann bei a zu, indem man gleichzeitig den Barometerstand B_0 notirt. Nun vertauscht man das Eis mit dem Dampfe, die Luft dehnt sich aus und drückt das Quecksilber im kürzern Schenkel hinunter. Man füllt sodann in den längern Schenkel mehr Quecksilber nach, bis der Ueberdruck die Luft wiederum auf das frühere Volum comprimirt hat, so dass also das Quecksilber im linken Schenkel wieder an der Marke n steht.

Man notirt neuerdings den Barometerstand und die Ueberhöhe des Quecksilbers im offenen Schenkel, welche (auf 0^0 reducirt) zusammen den neuen Druck ausmachen. Wir bezeichnen mit:

V_0 das Volum des Ballons bei 0^0,
v das Volum der Capillarröhre bei der Umgebungstemperatur,
γ den kubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases,
t die Siedetemperatur,
ϑ die Umgebungstemperatur, zugleich Temperatur der Luft in der Capillarröhre,
H_0 den Druck, während sich der Ballon im Eise befindet,
H_t den „ „ „ „ „ „ Dampfe befindet,
α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft,
α' den zu suchenden Spannungscoëfficienten der Luft.

Die Rechnung ist diesmal weniger einfach, weil die in der Capillarröhre enthaltene Luft diesmal nicht am Anfange und am Ende in gleichem Zustande sich befindet. Sie hat am Anfange den Druck H_0, am Ende den Druck H_t, ist also dichter. Es ist eben ein kleiner Theil Luft aus dem Ballon in die Capillare übergetreten und entgeht dort der Erwärmung auf t^0. Wir müssen daher berechnen, wie gross das Volumen der in der Capillare enthaltenen Luft am Anfange und am Ende wäre, wenn wir sie derselben Temperatur, wie der Ballon hatte, ausgesetzt hätten. Die Glasausdehnung der Capillarröhre kommt dabei nicht in Betracht und hätte auch bei wechselnder Umgebungstemperatur gar keinen merklichen Einfluss.

Wir haben also, während der Ballon im Eise ist:

ein Volum $= V_0$ bei der Temperatur 0^0,

„ „ $= v$ bei ϑ^0, das macht $\dfrac{v}{1+\alpha\vartheta}$ bei 0^0.

Das Gesammtvolum der Luft bei 0^0 ist also $= V_0 + \dfrac{v}{1+\alpha\vartheta}$, der zugehörige Druck ist H_0.

Wir haben dann, während der Ballon im Dampfe ist, wegen der Ausdehnung des Glases des Ballons:

ein Volum $= V_0(1+\gamma t)$ bei der Temperatur t^0,

„ „ $= v$ bei ϑ^0, das macht $\dfrac{v(1+\alpha t)}{1+\alpha\vartheta}$ bei t^0.



Das Gesammtvolum der Luft bei t^0 würde also betragen

$$V_0 (1 + \gamma t) + v \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha \vartheta},$$

der zugehörige Druck ist H_t.

Nun sollen wir aber die Drucke bei gleichem Volum vergleichen, wir müssen daher jenen Druck H_t' berechnen, welcher eintreten würde, wenn wir das Volum

$$V_0 (1 + \gamma t) + v \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha \vartheta}$$

auf das frühere Volum

$$V_0 + \frac{v}{1 + \alpha \vartheta}$$

comprimiren würden.

Dazu benöthigen wir das Mariotte'sche Gesetz, welches wir nicht als richtig voraussetzen dürfen, da wir ja eben unabhängig von demselben den Spannungscoëfficienten bestimmen wollen. Es handelt sich jedoch hier nur um eine kleine Correction, da das neue Volum nur sehr wenig von dem frühern verschieden ist, und für diesen Zweck ist das Mariotte'sche Gesetz jedenfalls richtig genug, so dass bei seiner Annahme kein merklicher Fehler entstehen kann. Wir finden demnach

$$H_t' = \frac{H_t\left[V_0 (1 + \gamma t) + v \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha \vartheta}\right]}{V_0 + \frac{v}{1 + \alpha \vartheta}}.$$

Indem wir nun annehmen, dass die Drucksteigerung der Temperaturzunahme proportional sei, setzen wir für den Spannungscoëfficienten α' die Gleichung an:

$$H_t' = H_0 (1 + \alpha' t),$$

also

$$1 + \alpha' t = \frac{H_t'}{H_0} = \frac{H_t\left[V_0 (1 + \gamma t) + v \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha \vartheta}\right]}{H_0\left[V_0 + \frac{v}{1 + \alpha \vartheta}\right]} \quad . \quad . \quad 1)$$

mithin

$$\alpha' = \frac{H_t\left[V_0 (1 + \gamma t) + v \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha \vartheta}\right]}{t \,.\, H_0\left[V_0 + \frac{v}{1 + \alpha \vartheta}\right]} - \frac{1}{t}$$

$$= \frac{H_t\left[1 + \gamma t + \frac{v}{V_0} (1 + \alpha\, [t - \vartheta])\right]}{t \,.\, H_0\left[1 + \frac{v}{V} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \vartheta}\right]} - \frac{1}{t}.$$

Sollte der Ausdehnungscoëfficient α noch nicht genau bekannt sein, so könnte man ohne merklichen Fehler auch einen genäherten Werth dafür einsetzen, da der Factor $\frac{v}{V}$ in den Versuchen stets sehr klein gemacht wird.

Man kann den Versuch auch in der abgeänderten Weise anstellen, dass man, während der Ballon im Dampfe ist, das Gleichgewicht mit dem Atmosphärendrucke herstellt, dann, während der Ballon auf 0^0 abgekühlt wird, Quecksilber aus dem Manometer ausfliessen lässt, bis es im linken Schenkel wieder genau an die Marke reicht, wobei es dann im rechten Schenkel tiefer steht. Die Differenz der Höhen kommt dann vom Luftdrucke in Abzug. Im Uebrigen ist die Rechnung eine ganze analoge.

Die von den oben genannten Physikern erhaltenen Werthe für den Spannungscoëfficienten der trockenen Luft sind folgende:

Rudberg aus vier Versuchen mit einem Glasgefässe 0·0036457
Magnus aus acht Versuchen mit vier verschiedenen Glasgefässen . . . . 0·0036678
Régnault aus vierzehn Versuchen der ersten Art 0·0036679
Régnault aus sechs Versuchen der zweiten Art . . 0·0036645
Recknagel aus acht Bestimmungen . . . . . 0·0036681
Jolly aus zwanzig Versuchen . . . . 0·00366957
± 0·00000309 als wahrscheinlichen Fehler.

Wir werden daher als wahrscheinlichsten Werth für den Spannungscoëfficienten

$$\alpha' = 0{\cdot}003668 = \frac{1}{272{\cdot}63}$$

annehmen. Da früher für den Ausdehnungscoëfficienten der Werth

$$\alpha = 0{\cdot}0036706 = \frac{1}{272{\cdot}44}$$

mitgetheilt wurde, so ergiebt sich das Verhältniss:

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = 1{\cdot}00071.$$

Man kann daher, wenigstens für alle praktischen Anwendungen, wo fünf Decimalen genügen, für beide Coëfficienten den gleichen Werth 0·00367 benutzen.

Die angeführten Werthe beziehen sich auf einen Anfangsdruck bei 0^0 ungefähr = 760 mm. Régnault hat gezeigt, dass beide Coëfficienten bei steigendem Drucke ein wenig zunehmen. Die folgende Tabelle lässt dies erkennen:

Ausdehnungscoëfficient der Luft		Spannungscoëfficient der Luft	
Druck mm	α	Druck (bei 0°) mm	α'
760	0·0036706	109·72	0·0036482
2525	0·0036944	375·23	0·0036572
5000	0·0037320	1678·40	0·0036760
11000	0·0038036	2144·18	0·0036894
13000	0·0038243	3655·56	0·0037091

Ausdehnungs- und Spannungscoëfficient anderer Gase. Gesetz von Gay-Lussac (Dalton, Charles). 22 Dalton veröffentlichte zuerst (1801) den Satz, dass alle Gase bei gleicher Temperaturerhöhung gleiche Ausdehnung erfahren. Gay-Lussac veröffentlichte (1802), unabhängig von Dalton, denselben Satz, bezeichnete aber als eigentlichen Entdecker desselben Charles, den Erfinder des Wasserstoffluftballons, der schon um 1787 denselben ausgesprochen habe. Gegenwärtig wird dieser Satz gewöhnlich als das Gesetz von Gay-Lussac bezeichnet.

Um diesen Satz zu prüfen, wurden sowohl Ausdehnungs- als Spannungscoëfficienten der wichtigsten Gase von mehreren Physikern bestimmt. Folgende Tabelle enthält solche Bestimmungen, wobei der Druck nahe 1 Atmosphäre, das Temperaturintervall von 0 bis 100° genommen wurde.

Namen der Gase	Ausdehnungs-coëfficient (α)	Spannungscoëfficient (α')		
	Régnault	Régnault	Magnus	Jolly
Wasserstoff . .	0·0036613	0·0036678	0·00365937	0·0036562
Stickstoff . . .	—	0·0036682	—	0·0036677
Luft	0·0036706	0·0036645	0·0036678	0·0036695
Sauerstoff . . .	—	—	—	0·0036743
Stickoxydul . .	0·0037195	0·0036759	—	0·0037067
Kohlenoxyd . .	0·0036688	0·0036667	—	—
Kohlensäure . .	0·0037099	0·0036871	0·00369367	0·0037060
Cyan	0·0038767	0·0038290	—	—
Schweflige Säure	0·0039028	0·0038453	0·00385911	—
Chlorwasserstoff	—	0·0036812	—	—

Schon die in dieser Tabelle aufgeführten Zahlenwerthe zeigen, dass der Satz von Gay-Lussac nicht strenge giltig ist. Nachdem es in den letzten Tagen des Jahres 1877, wie wir später mittheilen werden, gelungen ist, auch die bis dahin als permanent, d. h. uncondensirbar betrachteten Gase durch Druck und Abkühlung in tropfbare Flüssigkeiten zu verwandeln, lässt sich der bisher beibehaltene Unterschied zwischen Gas und überhitztem Dampf nicht mehr festhalten. Wir sind daher ebenso berechtigt, von Wassergas, Alkoholgas, Aethergas etc. zu sprechen, wie von Kohlensäuregas und Sauerstoffgas.

Wie wir später mittheilen werden, gilt für alle Gase, wenn man sie denjenigen Werthen des Druckes und der Temperatur nähert, bei welchen ihre Verflüssigung eintritt, das Gay-Lussac'sche Gesetz, sowie das von Mariotte, auch nicht mehr annähernd. Dagegen scheinen beide Gesetze desto genauer zu gelten, je höher man die Temperatur und je niedriger man den Druck eines Gases wählt.

Solche Gase, von welchen man sich vorstellt, dass sie diesen Gränzzustand erreicht haben, wo beide Gesetze genaue Geltung haben, werden vielfach vollkommene Gase genannt. Dem vollkommenen Gaszustande kommen schon bei gewöhnlichen Werthen des Druckes und der Temperatur sehr nahe: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd, sowie deren Mischungen, also auch die Luft. Für diese Gase kann man daher bei fast allen praktischen Rechnungen die beiden Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac als giltig annehmen, also auch die beiden Coëfficienten α und α' einander gleich setzen.

Bedeuten also V_t und $V_{t'}$ die Volumina eines Quantums eines vollkommenen Gases beim selben Drucke,
ferner P_t und $P_{t'}$ die Drucke eines Quantums eines vollkommenen Gases beim selben Volum,
für die Temperaturen t und t' der Celsiusscala, so gelten für dasselbe die Proportionen

$$V_t : V_{t'} = (1 + \alpha t) : (1 + \alpha t')$$

und

$$P_t : P_{t'} = (1 + \alpha t) : (1 + \alpha t')$$

oder, indem man die Glieder auf den rechten Seiten durch α dividirt

$$V_t : V_{t'} = \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) : \left(\frac{1}{\alpha} + t'\right)$$

und

$$P_t : P_{t'} = \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) : \left(\frac{1}{\alpha} + t'\right).$$

Setzt man für α den Werth $0{\cdot}003668 = \frac{1}{272{\cdot}6}$, so kommt:

$$V_t : V_{t'} = (272{\cdot}6 + t) : (272{\cdot}6 + t')$$

und

$$P_t : P_{t'} = (272{\cdot}6 + t) : (272{\cdot}6 + t').$$

Diese beiden Proportionen führen, in Worte übersetzt, zu folgenden höchst interessanten Sätzen:

I. Zählt man die Temperaturgrade, statt vom Schmelzpunkte des Eises an, von einem um 272·6 Celsiusgrade tiefer liegenden Punkte, so sind (bei gleichbleibendem Druck) die Volumina eines (vollkommenen) Gases den so bestimmten Temperaturen direct proportional.

II. Ebenso sind bei gleichbleibendem Volum die Drucke des Gases den so bestimmten Temperaturen direct proportional.

Alle auf den Druck und das Volum der Gase bezüglichen Rechnungen gewinnen daher sehr an Einfachheit, wenn man den Nullpunkt um 272·6 Grade tiefer verlegt. Wir können dies um so eher thun, als die Wahl des Nullpunktes beim Schmelzpunkte des Eises eine ganz willkürliche, theoretisch durch Nichts gerechtfertigte war.

Man ist übereingekommen, diesen nach der gewöhnlichen Celsiusscala bei — 272·6 gelegenen Nullpunkt den absoluten Nullpunkt und die von dort an gerechnete Temperatur die absolute Temperatur zu nennen. Zur Unterscheidung bezeichnet man dieselbe gewöhnlich mit T. Es ist also $T = t + 272{\cdot}6$. Viele Physiker setzen diese Zahl abgekürzt gleich 273, andere nehmen dafür 274 oder 275, weil sich bei abnehmendem Drucke α' dem Werthe $0{\cdot}003642 = \frac{1}{274{\cdot}6}$ nähert.

Die Beziehungen zwischen Volum und absoluter Temperatur, sowie zwischen Druck und absoluter Temperatur, sind daher folgende:

$$V_T : V_{T'} = T : T' \quad \text{und} \quad P_T : P_{T'} = T : T'$$

oder:

$$\frac{V_T}{T} = \frac{V_{T'}}{T'} \quad \text{und} \quad \frac{P_T}{T} = \frac{P_{T'}}{T'},$$

d. h. in Worten:

I. So lange der Druck eines Gasquantums gleich bleibt, ist auch das Verhältniss zwischen Volum und absoluter Temperatur stets dasselbe.

II. So lange das Volum eines Gasquantums sich nicht ändert, bleibt auch das Verhältniss zwischen Druck und absoluter Temperatur dasselbe.

Am bequemsten fasst man diese Beziehungen in eine Gleichung zusammen und erhält dadurch das sogenannte „vereinigte Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac“.

Wir kommen dazu auf folgende Weise. Es bedeute:

V das Volum eines Gasquantums beim Drucke P und der absoluten Temperatur T. V' das Volum desselben Gasquantums beim Drucke P' und der absoluten Temperatur T'.

Wir berechnen nun V' aus V. Zuerst reduciren wir das Volum V von der Temperatur T auf das Volum bei T', indem wir die Proportion ansetzen:

$$V : x = T : T',$$

woraus

$$x = \frac{V T'}{T}$$

kommt. Das so erhaltene Volum reduciren wir nun noch auf den Druck P', indem wir dem Mariotte'schen Gesetze gemäss die verkehrte Proportion ansetzen:

$$\frac{V T'}{T} : V' = P' : P,$$

woraus

$$V' = V \frac{T'}{T} \cdot \frac{P}{P'}$$

folgt, oder am übersichtlichsten:

$$\frac{V P}{T} = \frac{V' P'}{T'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1a)$$

Diese Gleichung lautet in Worten: Wenn sich das Volum, der Druck und die Temperatur eines Gasquantums wie immer ändern, so bleibt doch das Verhältniss zwischen dem Product aus Volum und Druck einerseits und der absoluten Temperatur andererseits eine unveränderliche Grösse. Man schreibt daher auch, indem man mit R eine constante Grösse bezeichnet, das vereinigte Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz in der Form:

$$\frac{V P}{T} = R \text{ oder: } V P = R T \quad \ldots\ldots \quad 1b)$$

oder, indem man die Celsiusscala zu Grunde legt und die Zahl 272·6 $= \frac{1}{\alpha}$ mit a bezeichnet:

$$\frac{V P}{a + t} = R \text{ oder: } V P = R\,(a + t) \quad \ldots \quad 1c)$$

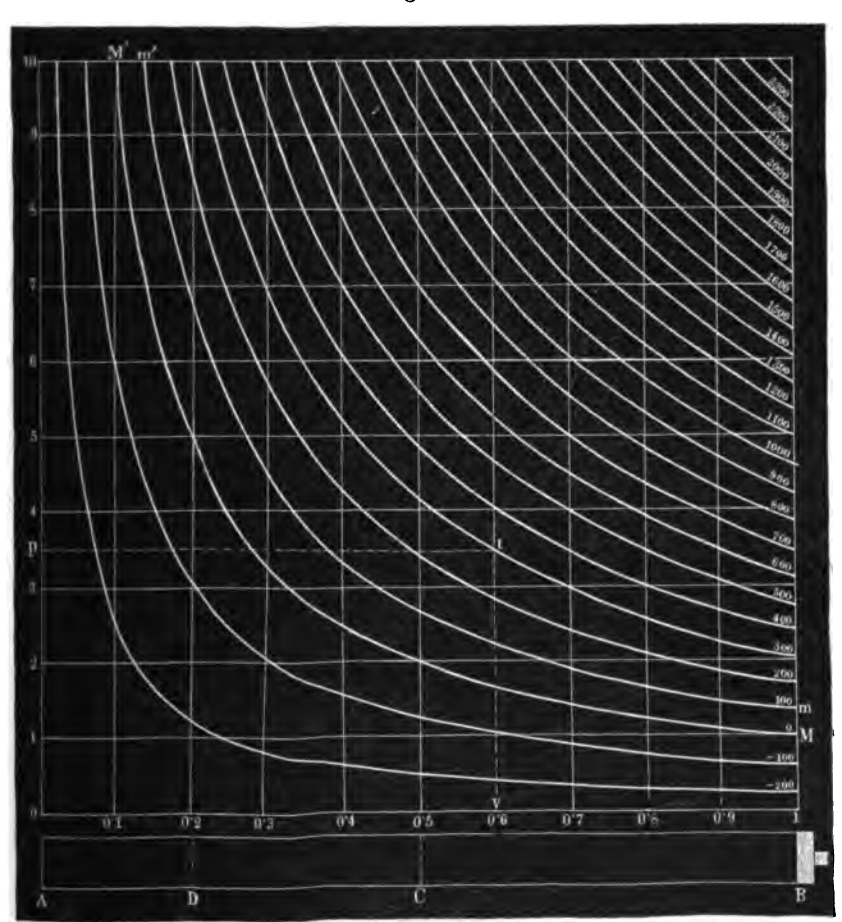
oder endlich, indem man α selbst einführt und für $\frac{R}{\alpha}$ eine andere Constante R' setzt:

$$\frac{V P}{1 + \alpha t} = R' \text{ oder: } V P = R'\,(1 + \alpha t) \quad . \quad 1d)$$

23 **Darstellung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes durch ein System isothermischer Curven.** Man denke sich eine cylindrische Röhre AB von der Länge der Abscissenaxe in Fig. 62, welche bei A verschlossen, bei B ursprünglich offen ist. Die in der

Röhre enthaltene Luft habe Null Grad und stehe unter dem Druck Einer Atmosphäre. Es sei (etwa durch Einlagern in Eis) dafür Sorge getragen, dass die Temperatur dieser Luft stets auf 0° erhalten werde. Wir schieben dann einen luftdichten Kolben von der rechten Seite her in die Röhre hinein. Im Momente der Compression steigen Temperatur und Druck. Nachdem aber die Temperatur wieder auf 0° gesunken, bleibt ein höherer Druck bestehen. Wir zeichnen nun eine Curve über der Abscissenaxe, indem wir als Abscissenwerthe das jeweilige Volum der abgesperrten Luft, als Ordinaten die zugehörigen Drucke auftragen. Wählen wir z. B. den Maassstab so, dass dem Druck Eins die Ordina-

Fig. 62.



tenhöhe 1 cm entspricht, so wird der Stellung des Kolbens in C, wo das Volum $= 0{\cdot}5$ geworden ist, die Ordinate 2 cm, der Stellung des

Kolbens D, wo das Volum nur mehr 0·2 beträgt, die Ordinate 5 cm entsprechen etc. Die Gleichung der so erhaltenen Curve MM' ist gegeben durch

$$xy = pv = R\,(a + t),\ \text{wo}\ t = 0\ \text{zu setzen ist.}$$

Da R und a Constanten sind, so bleibt, so lange die Temperatur t anhält, der ganze Ausdruck $R\,(a + t)$ constant und die Gleichung repräsentirt eine gleichseitige Hyperbel, deren Axen um 45° gegen das Coordinatensystem geneigt sind.

Nun denken wir uns den Kolben in die Stellung B zurückgebracht, die ganze Röhre auf 100° erwärmt und bei dieser Temperatur erhalten. Der Anfangsdruck, früher = 1, wird dadurch 1·367, die Ordinate über dem Punkte 1 wird also gleich 1·367 cm und reicht nun bis m. Schieben wir jetzt den Kolben in die Röhre hinein, so werden (nach Wiederherstellung der Temperatur 100) die Drucke wiederum verkehrt wie die Volumina sich verhalten, die Ordinaten gehören dann der Curve mm' an deren Gleichung

$$xy = pv = R\,(a + 100),$$

also ebenfalls eine gleichseitige Hyperbel ist.

Wiederholen wir dieses Verfahren, indem wir nach und nach die Temperatur immer um gleiche Intervalle steigen lassen, so erhalten wir das in Fig. 61 gezeichnete System von Curven. Da jede solche Curve durch die Coordinaten aller ihrer Punkte den Druck und das Volum der Luft für ein und dieselbe Temperatur darstellt, so heisst man sie isothermische Curven oder Isothermen. Dabei ist angenommen, dass sich die Luft wie ein vollkommenes Gas verhalte; die Abweichungen derselben sind in der That so klein, dass sie bei dem gewählten Maassstab und innerhalb der Gränzen der Zeichnung nicht sichtbar gemacht werden könnten, da die Curven durch diese Abweichungen kaum um ihre eigene Dicke verschoben erscheinen würden.

Ein solches System von Isothermen, welches natürlich bei Wahl eines grössern Maassstabes statt in Intervallen von je 100 Graden auch von 10 zu 10 oder von 1 zu 1 Grad gezeichnet werden könnte, gewährt nicht allein einen Ueberblick über den Zusammenhang zwischen den drei Grössen Volum, Druck, Temperatur, sondern es gestattet auch, Rechnungsoperationen durch Construction auszuführen; z. B.:

I. Ein Liter Luft von 0° und 1 Atmosphäre Druck werde auf 600 cbcm zusammengepresst und auf 300° erhitzt, wie gross wird ihr Druck geworden sein? Wir gehen der Isotherme für 300° nach, bis wir senkrecht über dem Abscissenpunkt 0·6 angekommen sind und finden dort bei t die Ordinatenhöhe $3\frac{1}{2}$ Atmosphären als den gesuchten Druck.

II. Dieselbe Luft werde noch weiter bis auf einen Druck von 6 Atmosphären comprimirt, wie gross wird ihr jetziges Volum sein, wenn ihre Temperatur 300° geblieben ist?



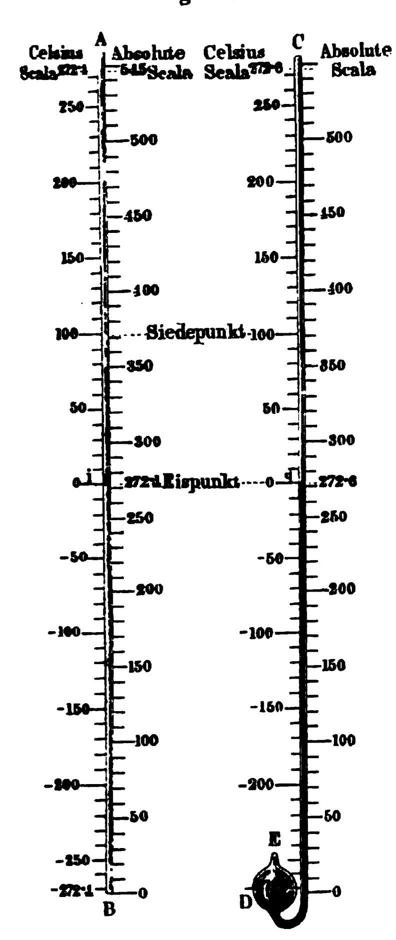
Wir steigen vom Punkte t der Isotherme entlang hinauf bis zur Ordinatenhöhe 6 und finden die zugehörige Abscisse $= 0{\cdot}35$, was also 350 cbcm für das Volum giebt.

III. Diese Luft werde ohne Volumänderung abgekühlt, bis ihr Druck von 6 auf 5 Atmosphären verringert ist, wie weit muss dabei ihre Temperatur gesunken sein? Wir verlassen die Isotherme 300 beim Punkte $y = 6$, $x = 0{\cdot}35$ und steigen herab bis $y = 5$, $x = 0{\cdot}35$. Der dortige Punkt liegt auf der Isotherme 200, also ist 200° die gesuchte Temperatur.

Das Luftthermometer.

24

Fig. 63.



Nach den Ergebnissen der Paragraphen 20 bis 22 können wir nun auf zweierlei Weise zur Construction eines Luftthermometers schreiten, indem wir dasselbe entweder auf die Ausdehnung oder auf die Druckzunahme der abgesperrten Luft gründen. Nehmen wir z. B. eine kalibrirte Glasröhre AB, Fig. 63, welche bei A offen, bei B geschlossen ist, füllen wir dieselbe mit trockner Luft, von der wir einen Theil mittelst eines Quecksilberfadens i absperren. Bringen wir dieselbe dann in schmelzendes Eis und bezeichnen den Stand des Quecksilberindex linkerseits für die Celsiusscala mit 0°, rechterseits für die absolute Scala mit $\frac{1}{\alpha} = a = 272{\cdot}4^0$. Theilen wir hierauf die Röhre zwischen B und i in 272·4 Theile und tragen diese Eintheilung auf der linken Seite von 0 an nach auf- und abwärts auf. Für die absolute Scala tragen wir dieselbe Eintheilung vom Ende B an bis gegen das offene Ende auf.

Wir hätten dann ein Luftausdehnungsthermometer construirt, welches freilich keinen praktischen Werth hat, aber den einfachen Zusammenhang zwischen Volum und absoluter Temperatur bestens übersehen lässt. Die absolute

Temperatur $T = 0$ entspräche also einem so tiefen Kältegrade, bei welchem sich die Luft auf das Volum 0 zusammengezogen hätte, wenn sie bis zu solchen tiefen Temperaturen noch immer dem Gesetze von Gay-Lussac treu bliebe. Dies ist natürlich nicht möglich, denn die noch so sehr einander genäherten Molecüle können nie das Volum 0 einnehmen und werden bei grosser gegenseitiger Annäherung jedenfalls Kräfte entwickeln, welche das Gay-Lussac'sche Gesetz stören. Bei $T = 544{\cdot}8^0 = 2$ mal $272{\cdot}4^0$, also bei einer Celsiustemperatur $= 272{\cdot}4^0$ verdoppelt sich das Luftvolum. Der Siedepunkt des Wassers liegt bei $T = 372{\cdot}4^0$.

Ein einfaches Luftdruckthermometer wäre das daneben abgebildete. Wir nehmen ein gefülltes Birnbarometer, dessen Röhre etwas länger als gewöhnlich (Fig. 63 CD) und so enge ist, dass die Variation des Niveaus in der Birne bei D ganz vernachlässigt werden kann.

Wir füllen die Birne mit trockner Luft und schmelzen dann die Oeffnung bei E zu. Hierauf bringen wir die abgesperrte Luft, deren Druck nun allein durch die Quecksilbersäule gemessen wird, in schmelzendes Eis und bezeichnen den Punkt q am obern Niveau des Quecksilbers auf der linken Seite für die Celsiusscala mit 0^0, auf der rechten Seite für die absolute Scala mit $\frac{1}{\alpha'} = a' = 272{\cdot}6$. Hierauf theilen wir wiederum den Abstand Dq in $272{\cdot}6$ Theile und tragen diese aufwärts und abwärts auf. Beim untern Niveau ist links $-\ 272{\cdot}6^0$, rechts 0^0 anzuschreiben. Bei diesem Thermometer entspricht die absolute Temperatur 0^0 jener Temperatur, bei welcher die Luft gar keinen Druck mehr ausüben würde, wenn ihre Expansivkraft bis dahin stets dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze gemäss sich verkleinern würde. Eine solche Expansivkraft $= 0$ ist ganz wohl denkbar, aber es ist sicher, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz ungültig wird, bevor dieser Punkt erreicht wird. Bei $T = 545{\cdot}2^0 = 2$ mal $272{\cdot}6^0$ oder bei der Celsiustemperatur $272{\cdot}6$ verdoppelt sich der Druck der Luft, der Siedepunkt des Wassers liegt bei $T = 372{\cdot}6^0$.

Bei beiden Thermometern ist die Länge der Grade davon abhängig, wie gross das Volum resp. der Druck der abgesperrten Luft ist und zwar ist die Gradlänge diesem Volum resp. diesem Drucke direct proportional. Man kann daher die Empfindlichkeit beliebig verändern. Wir machen ferner auch darauf aufmerksam, dass das Temperaturintervall 1^0 bei beiden Scalen dasselbe willkürlich gewählte der Celsiusscala ist, welches so angenommen wurde, dass zwischen Eispunkt und Siedepunkt hundert solche Intervalle Platz finden. Die absolute Scala hat also zwar keinen willkürlich gewählten Nullpunkt, aber eine willkürlich gewählte Gradlänge, während bei der Celsiusscala sowohl Lage des Nullpunkts als auch Gradlänge willkürlich gewählt sind. Nach den Untersuchungen von Clausius ist es unmöglich, dass wir je den absoluten Nullpunkt erreichen. So bequem daher auch die Annahme des letzteren für alle

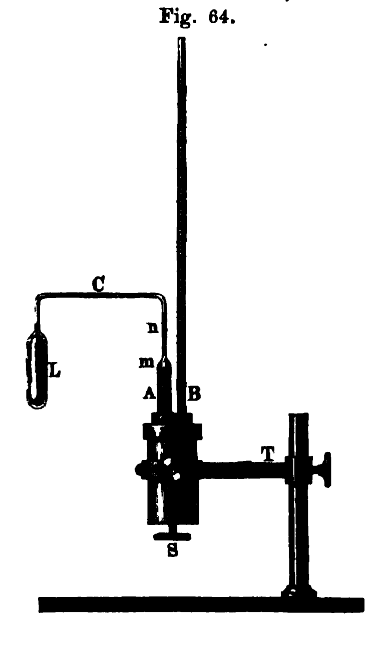
theoretischen Betrachtungen ist, so wenig ist daran zu denken, denselben bei allen praktischen Messungen an die Stelle des Eispunktes zu setzen, welcher den entscheidenden Vortheil voraus hat, dass wir ihn wirklich herstellen können.

Die oben beschriebenen beiden Luftthermometer taugen, wie bemerkt, nicht zu genauen Messungen; wir wollen nun jene Instrumente kennen lernen, welche zu praktischem Gebrauche dienlich sind. Es eignet sich hierzu am besten das Luft-Druckthermometer und zwar in den Constructionen, in welchen es von Rudberg, Magnus, Régnault und Jolly benutzt wurde.

Alle diese Instrumente haben als wiederkehrende Bestandtheile ein Luftgefäss L, welches durch ein Capillarrohr C mit einem Manometer aus zwei Schenkeln A und B in Verbindung gesetzt werden kann. Sie unterscheiden sich fast nur durch die Montirung des Manometers, durch die Art, wie das Quecksilber zugeführt wird und durch die Methode der Messung der Quecksilberhöhen.

Fig. 64 zeigt das Rudberg'sche Instrument (Pogg. Ann. Bd. 44, S. 119); es besteht aus dem mit trockner Luft gefüllten Glasgefässe L, welches durch die Capillarröhre C mit der weiteren Röhre A, der Büchse und der getheilten Röhre B in Verbindung steht. Die Büchse enthält eine ähnliche Vorrichtung wie das Fortin'sche Gefässbarometer, nämlich einen mit Quecksilber gefüllten Lederbeutel, der durch die Schraube S gehoben wird. Der Träger T gestattet, das Instrument höher und tiefer zu stellen, auch ist dasselbe horizontal verschiebbar.

Fig. 64.

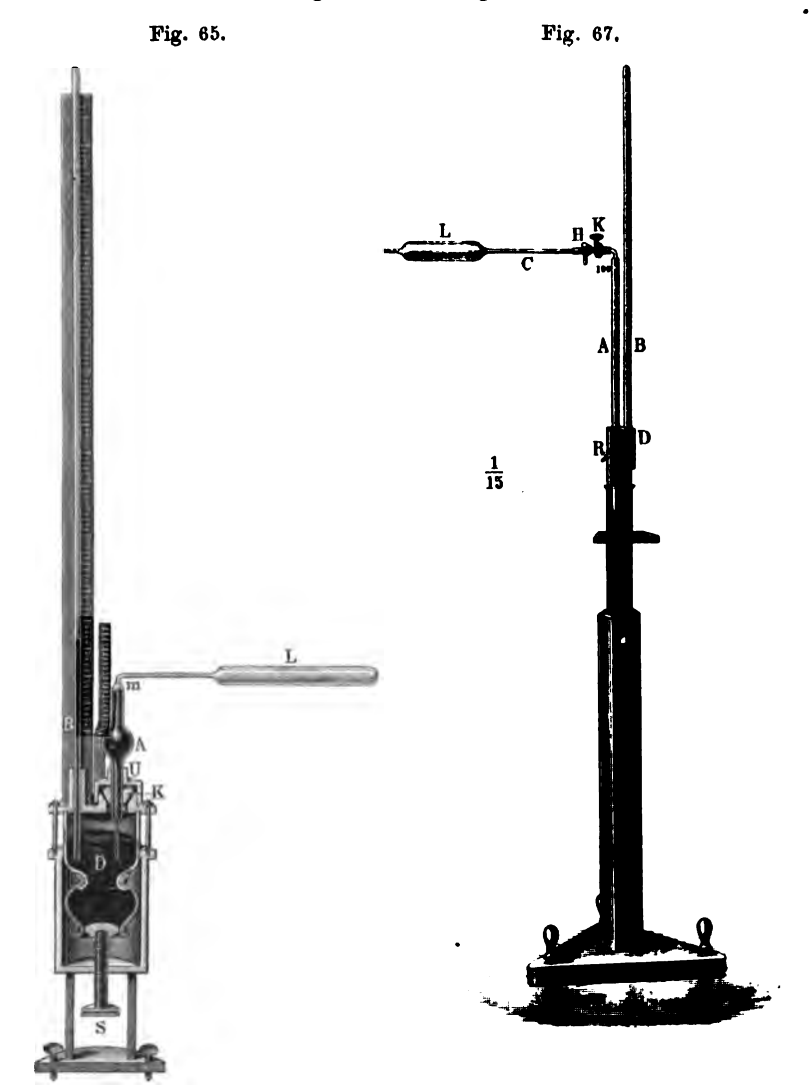


Rudberg hatte die Marke m nicht an der hier bezeichneten Stelle, sondern weiter oben im verticalen Theile des Capillarrohrs bei n, was aber wegen der unregelmässigen Capillardepression von Nachtheil ist. Der Gebrauch des Apparates ist nach dem Vorgetragenen selbstverständlich. Man senkt L ins Eis, stellt das Quecksilber an die Marke m, notirt Barometerstand und Stand des Quecksilbers in B, sowie die Umgebungstemperatur. Mit diesen Daten ist man zu einer weitern Temperaturmessung vorbereitet. Man senkt L in das Medium, dessen Temperatur zu bestimmen, stellt mittelst der Schraube S wiederum das Quecksilber in A an die Marke, notirt wieder Barometerstand und Ueberdruck in B und die Umge-

bungstemperatur, falls sie sich merklich geändert hat und berechnet aus diesen Daten, wie wir später zeigen werden, die zu messende Temperatur.

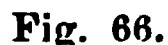
Magnus (Pogg. Ann. Bd. 55, S. 1) behielt, wie man sich an der Fig. 65, welche einen Verticaldurchschnitt durch seinen Apparat zeigt, überzeugen kann, die Einrichtung Rudberg's im Wesentlichen bei. Jedoch nahm er die Marke an der weiteren Stelle der Röhre *A*, welche mittelst eines angekitteten Kegels *K* und der Ueberwurfschraube *U* in dem Deckel des Quecksilbergefässes befestigt werden konnte, eine Ein-

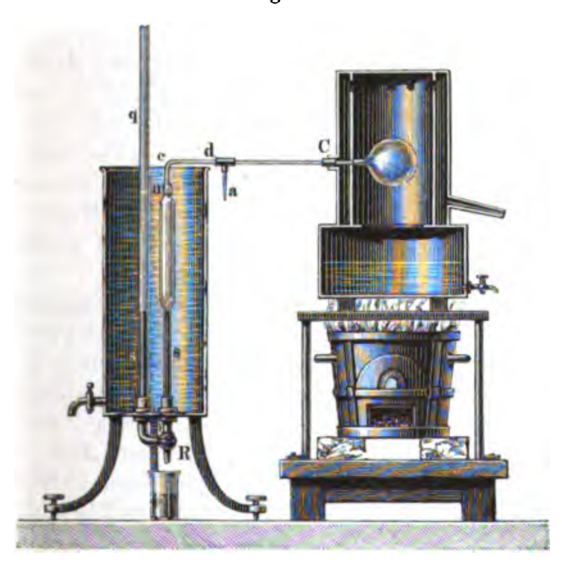
Fig. 65. Fig. 67.



richtung, welche das Auswechseln und Trocknen des Apparates erleichtert. Da Leder bei einem etwas beträchtlichen Drucke das Quecksilber durchsickern lässt, fütterte er den Lederbeutel innen mit Kautschuk.

Régnault bediente sich auch eines derartigen Apparates, ersetzte jedoch den Lederbeutel durch einen gefütterten Stahlkolben, der das Quecksilber mittelst einer Schraube zu heben gestattete. Um aber auch eine feinere Hebung desselben zu ermöglichen, liess er noch eine zweite dünnere Schraube längs der Axe des Kolbens empordringen. Er verliess jedoch diese Construction wieder, und baute seine Luftthermometer in der Weise, wie der Apparat Fig. 66 es darstellt, nur dass der Wasserbehälter wegbleiben kann. Die Apparate von Rudberg und Magnus haben nämlich den Nachtheil, dass man nur wenig Quecksilber mittelst des Beutels


Fig. 66.



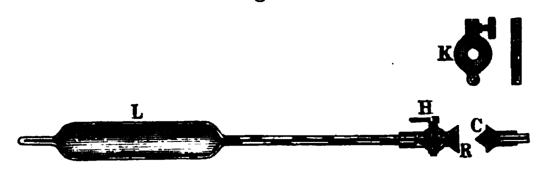
empordrücken kann und daher gezwungen ist, ziemlich enge Röhren zu nehmen, in denen der Fehler der unregelmässigen Capillaritätserscheinungen nie ganz zu vermeiden ist. Für Messung hoher Temperaturen halten endlich diese Apparate den Druck nicht aus.

In Fig. 67 ist ein Luftthermometer nach Régnault mit abschraubbarem Luftgefäss und einer für den Gebrauch bequemen Montirung, die ich vom Mechaniker Miller in Innsbruck ausführen liess, abgebildet.

Da es nicht immer thunlich oder bequem ist, das Manometer des Luftthermometers ganz nahe dem Orte, wo die Temperatur gemessen werden soll, aufzustellen, so hat Régnault das Luftgefäss zum Abneh-

men eingerichtet. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe mit einer stählernen Fassung versehen, die in Fig. 68 in grösserem Maassstabe (ungefähr

Fig. 68.



$\frac{1}{8}$ nat. Grösse) abgebildet erscheint. *H* ist ein Stahlhahn, *C* ein Conus, welcher in einen entsprechenden Hohlconus der Stahlfassung *R*, welche an die Capillarröhre gekittet ist, mittelst der Klemme *K* luftdicht angeklemmt werden kann. Dazwischen gelegtes Wachs oder Kautschuk sichert die Dichtung. Man kann nun nach zweierlei Methoden verfahren. Nach der ersten Methode befestigt man das Luftgefäss, während dasselbe, vom Eise umgeben, auf 0° erkaltet ist, an das Manometer, in welchem vorher das Quecksilber in beiden Schenkeln bis zur Höhe der Marke eingefüllt wurde. Hierauf setzt man das Luftgefäss, ohne es abzuschrauben, der zu messenden Temperatur aus und giesst nun in den Schenkel *B* so viel Quecksilber nach, bis dasselbe in *A* wieder an der Marke *m* steht. Zu viel zugegossenes kann durch den Dreiweghahn *R* wieder abgelassen werden. Im Uebrigen verfährt man wie früher.

Nach der zweiten Methode, auf welche diese Construction vorzugsweise berechnet ist, kommt das Luftgefäss zuerst a b g e t r e n n t in den Raum, dessen (höhere) Temperatur gemessen werden soll. Man öffnet den Hahn, damit der Ueberdruck sich mit der Atmosphäre ausgleichen kann, wobei man noch ein Chlorcalciumrohr vorlegt, um Feuchtigkeit fern zu halten und schliesst, sobald man annehmen kann, dass die Luft die Temperatur des Raumes und den Druck der Atmosphäre angenommen hat, den Hahn *H*, notirt den Barometerstand und befestigt das Gefäss an das Manometer, in welchem vorher das Quecksilber in beiden Schenkeln an der Marke *m* stand. Man umgiebt nun das Gefäss mit Eis; hierauf lässt man zuerst Quecksilber aus dem Schenkel *B* ausfliessen, bis die zu erwartende Druckverminderung ausgeglichen ist, öffnet den Hahn *H* und regulirt den Quecksilberstand so, dass es in *A* an der Marke *m* stehen bleibt. Man notirt wieder den Barometerstand, die Differenz der Quecksilberstände und die Umgebungstemperatur. Diese Daten lassen die gesuchte Temperatur berechnen.

Diese Methode eignet sich insbesondere zur Messung hoher Temperaturen, bei welchen das Glasgefäss Gefahr läuft, zu erweichen, und durch eine Druckdifferenz zwischen Innen und Aussen seine Capacität zu ändern. Bei dem angegebenen Verfahren bleibt gerade während der Erwärmung der Druck im Gleichgewicht mit der Atmosphäre und wird erst wieder ungleich, während das Gefäss erkaltet. Auch ist es gerade

bei der Messung hoher Temperaturen meistens wünschenswerth, das Manometer nicht in der Nähe, sondern weiter abseits oder in einem andern Locale aufstellen zu können. Für sehr hohe Temperaturen, bei welchen das Glas merklich erweicht, verwendet man Gefässe von Porzellan. Solche von Platin oder Schmiedeeisen sind in der Rothglühhitze nicht mehr zu verwenden, da sie dabei für Gase durchgängig werden.

Soll eine zusammenhängende Reihe von Temperaturmessungen gemacht werden, so ist die letztere Methode nicht zweckmässig. Man kann sich dann längerer gezogener Capillarröhren ohne Naht aus Kupfer oder noch besser aus Silber bedienen, welche von Régnault vielfach benutzt wurden, um Druck auf grössere Entfernungen zu übertragen, ohne dabei das Volum der Verbindungsröhren erheblich zu steigern. Diese Röhren haben bis unter $\frac{1}{4}$ mm inneren und 1 mm äussern Durchmesser und sind biegsam wie Draht; sie gestatten daher eine sehr bequeme Verbindung zwischen dem Luftgefäss und dem Manometer.

Recknagel hat (Pogg. Ann. Bd. 123, S. 155) in einer sehr beachtenswerthen Untersuchung über die Vergleichung der Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer ein von Jolly construirtes Instrument beschrieben, von dem in Fig. 69 (a. f. S.) eine Abbildung gegeben ist. Dasselbe reiht sich insofern den Apparaten von Rudberg und von Magnus an die Seite, als auch hier das Quecksilber nicht von oben nachgegossen, sondern mittelst der Schraube S, welche auf den Kolben K wirkt, aus dem Reservoir D in das Manometer getrieben wird. Der Kolben K bewegt sich in einer Stopfbüchse. In dem Stahlstücke ist der beim Régnault'schen Instrumente angeführte Hahn R angebracht, die Messung der Ueberhöhe in B geschieht durch Herabsenken der Stahlspitze s bis zur Berührung der Quecksilberfläche und Ablesung am Nonius bei N, nachdem man durch vorhergegangene Messung jene Ablesung am letztern ausgemittelt hat, welche der Stellung des Quecksilbers in gleicher Höhe mit der Marke m entspricht. Letztere besteht jedoch nicht aus einem horizontalen Striche, sondern aus einer Vorrichtung, die wir als Jolly'sche Spitze bezeichnen wollen. Diese Vorrichtung ist bei Fig. 69 a (a. f. S.) in natürlicher Grösse abgebildet. Eine krumme Spitze aus dunkelfarbigem Glase ist in der gezeichneten Weise angeschmolzen und lässt eine sehr scharfe Einstellung des Quecksilbers bewerkstelligen. Der ganze Manometerapparat lässt sich bei u mittelst der dort befindlichen Ueberwurfschraube ablösen und an die Luftpumpe nebst Trockenapparat anschrauben. Man pumpt bei geeigneter Stellung des Hahns R oftmals aus und lässt die Luft getrocknet wieder einströmen. Die weiteren Manipulationen sind dieselben wie bei den früheren Apparaten. Natürlich muss auch hier wie bei jenen die Capacität der Capillare bis zur Marke resp. zur Spitze, sowie die des Gefässes, ermittelt sein.

Jolly hat jedoch später ein anderes Luftthermometer construirt, welches vorzugsweise seinen Namen führt und sich unter allen angeführten Instrumenten durch seine Handlichkeit am meisten empfiehlt.

Fig. 69.

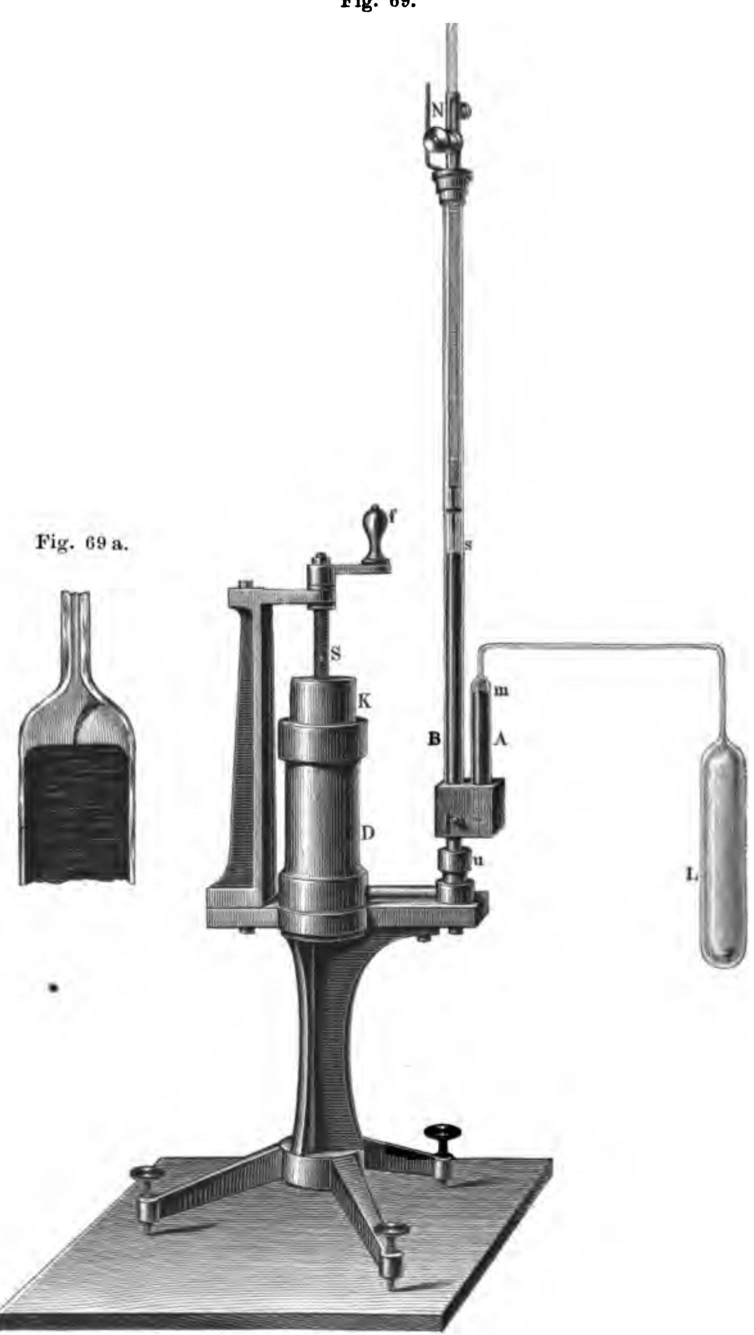


Fig. 69 a.

Fig. 70 giebt eine perspectivische Ansicht des ganzen Apparates, Fig. 71 eine Darstellung einzelner Theile in grösserem Maassstabe.

Fig. 70.



Fig. 71.



Fig. 72.



Das Manometer wird durch zwei gleich weite Glasröhren A und B, welche durch einen übersponnenen inwendig gefirnissten Kautschukschlauch S, S und ein stählernes Zwischenstück verbunden sind, gebildet. Mittelst der hölzernen Schlitten H, H' können diese Röhren an der hölzernen Säule emporgeschoben und an beliebiger Stelle mittelst der Klemmschrauben s, s' befestigt werden.

Die Röhre *A* trägt am obern Ende die früher beschriebene Glasspitze als Marke (*m*) und setzt sich in die Capillarröhre fort, welche zum Luftgefässe *L* führt. Das stählerne Zwischenstück, welches die Röhre *A* mit dem Schlauche verbindet, besteht aus zwei Theilen, welche durch die Ueberwurfschraube und dazwischen gelegtes Lederscheibchen mit einander verbunden werden können.

Der obere Theil enthält noch den Hahn *R*, dessen Bohrung aus dem Durchschnitt Fig. 72 zu ersehen ist. Ein auf der hölzernen Säule befestigter in Millimeter getheilter Silberspiegelstreifen *MM'* dient als Maassstab, welcher die Höhendifferenzen der beiden Quecksilbersäulen bis auf 0·1 mm genau abzulesen gestattet. Natürlich muss vorher mittelst Senkels und Fussschrauben für genau verticale Lage des Maassstabes Sorge getragen werden.

Um den Apparat für die Messung von Temperaturen herzurichten, ist vorher der Ausdehnungscoëfficient der Glassorte zu bestimmen und das Verhältniss $\frac{v}{V}$ durch Kalibration auszumitteln. V ist das Volum des Gefässes *L* sammt jenem Theil der Capillarröhre, welcher die zu messende Temperatur annimmt, v das Volum der übrigen Capillarröhre sammt jenem bis zur Oberfläche des Quecksilbers, welches bis zur Spitze reicht. Dann ist der Apparat vollkommen auszutrocknen, wozu man ihn bei *u* abschraubt, durch eine Trockenröhre mit der Luftpumpe in Verbindung setzt und oftmals nach einander auspumpt und wieder mit Luft füllt. Nun schliesst man den Hahn, den man wie in Fig. 72 stellt, befestigt mittelst der Ueberwurfschraube am Schlauche und lässt das Quecksilber steigen, indem man den Schlitten *H'* emporschiebt. Sobald der erste Tropfen Quecksilbers aus der Längsbohrung des Hahns austritt, dreht man denselben um 90°, so dass die Communication hergestellt ist. Die weitere Manipulation ist nun ganz dieselbe, wie bei den früheren Apparaten, nur dass die Hebung und Senkung des Quecksilbers mittelst des Schlittens *H'* geschieht. Man kann dieselbe durch Anbringung einer Mikrometerschraube verfeinern. Denselben Zweck erreicht man einfacher durch eine Schraubenklemme, mit welcher man den Schlauch zusammendrückt.

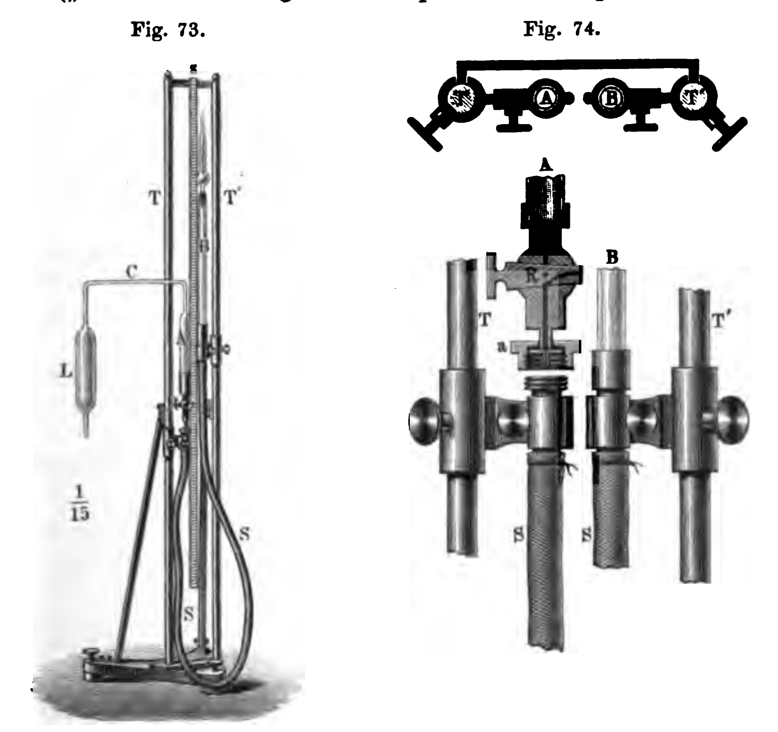
Nach meinen eigenen Erfahrungen tritt, insbesondere dann, wenn man zur Messung hoher Temperaturen die hölzerne Säule ziemlich lang nehmen muss, leicht ein Verwerfen letzterer ein. Auch macht sich dann das Bedürfniss geltend, das Verhältniss $\frac{v}{V}$ so klein als nur möglich zu wählen; endlich erscheint eine vollständige Eliminirung der Capillaritätsfehler durch Anwendung weiterer Röhren erwünscht. Ich habe daher unter Beibehaltung aller wesentlichen Theile dem Instrumente die beifolgend abgebildete Form gegeben. Fig. 73.

T und *T'* sind zwei verticale Säulen, welche von rückwärts zu grösserer Stabilität durch schiefe Spangen gestützt und auch an zwei Stellen unter sich verbunden sind. Die beiden Stahlfassungen, in welche die

etwa 20 mm weiten Glasröhren gekittet sind, lassen sich mittelst der beiden Hülsen mit Klemmschrauben heben und senken, sowie auch um die Tragsäulen in horizontaler Ebene drehen. Damit die Hülsen an den Verbindungsspangen vorbeigleiten können, sind sie rückwärts entsprechend aufgeschlitzt. Fig. 74 lässt die Einrichtung im Aufriss und Horizontaldurchschnitt ersehen. Die Kuppe der Röhre *A*, Fig. 75 (a. f. S.), wo die Capillarröhre beginnt, ist möglichst flach gedrückt, so dass recht wenig Luft über dem Quecksilber Platz hat. Aus diesem Grunde wurde auch die feine Spitze aus dunklem Glase in der aus der Fig. 75 bei *m* ersichtlichen Weise angeschmolzen. Zur Messung der Höhendifferenzen der Quecksilbersäulen wird ein Normalmaassstab an dem Stift *s*, Fig. 73, zwischen oder hinter den Manometerschenkeln aufgehängt und mittelst Kathetometers abgelesen. Es versteht sich, dass sich auch eine getheilte Spiegelplatte anbringen liesse.

Eine Modification des Jolly'schen Luftthermometers von Weinhold („Ueber die Messung hoher Temperaturen", Programm der Chem-

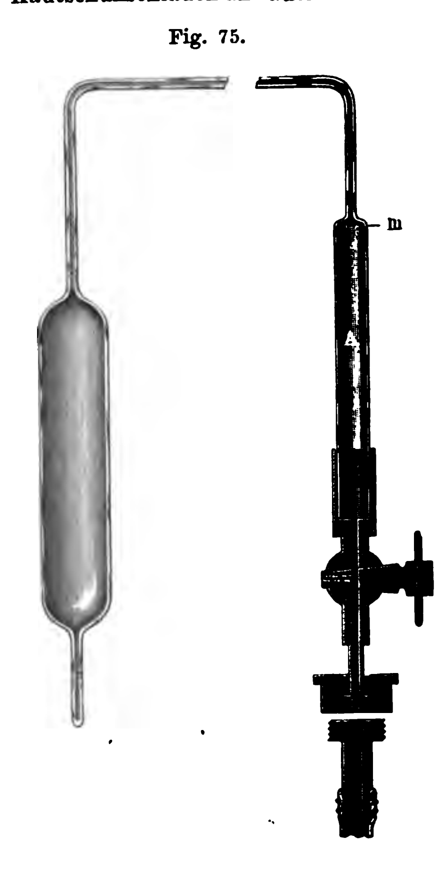
Fig. 73. Fig. 74.



nitzer Gewerbeschule 1873) besteht darin, dass die Manometerröhre *B* oben geschlossen und luftleer gemacht wird. Beide Glasröhren *A* und *B* sind über 760 mm lang, so dass das Quecksilber in ihnen stets etwas

über Barometerhöhe hat. Hierdurch werden die Vortheile erreicht, dass der Kautschukschlauch und auch ein am untern Ende der Röhre B angebrachter Hahn stets unter Ueberdruck von Innen nach Aussen stehen, also keinesfalls Luft eintreten lassen; ferner, dass der Barometerstand nicht eigens abgelesen zu werden braucht, die Zahl der Ablesungen also von vier auf zwei reducirt wird. Die Quecksilbersäule der Röhre B tritt sozusagen an die Stelle des Luftdruckes. Es versteht sich, dass dieser Theil auch ebenso wie das gewöhnliche Barometer durch Auskochen gefüllt wird. Durch diese Anordnung gewinnt der Apparat einerseits an Genauigkeit, erhält aber auch eine sehr beträchtliche Höhe, für welche die gebräuchlichen Kathetometer nicht ausreichen, und wird dadurch schwieriger zu handhaben.

Fig. 75.



Was nun die Berechnung der Temperaturen betrifft, so beruht dieselbe auf der in §. 21 unter 1) abgeleiteten Gleichung, welche man nach t aufzulösen hat. α kann man hierbei als identisch mit $\alpha' = 0{\cdot}003668$ annehmen. Man erhält sodann

$$t = \frac{(H_t - H_0)\left(1 + \frac{v}{V_0}\frac{1}{1+\alpha\vartheta}\right)}{\alpha H_0 - \gamma H_t - (H_t - H_0)\frac{v}{V_0}\frac{\alpha}{(1+\alpha\vartheta)}} \quad \ldots \quad 1)$$

worin also bedeuten:

H_0 den Druck, unter dem die Luft steht, während sie auf 0° erkaltet ist,

H_t den Druck, unter dem die Luft steht, während sie die zu messende Temperatur besitzt,

v das Volum der Capillarröhre,

V_0 das Volum des Luftgefässes bei 0°,

ϑ die Umgebungstemperatur, resp. Temperatur der Luft in der Capillarröhre,

γ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des angewandten Glases. (Im Mittel = 0·000025.)

Wäre $\frac{v}{V_0}$ sehr klein und die zu messende Temperatur nicht hoch, z. B. unter 60°, so könnte man es gleich Null setzen und bekäme einfach

$$t = \frac{H_t - H_0}{\alpha H_0 - \gamma H_t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

als angenäherten Werth. Will man jedoch die Correction wegen der Capillarröhre mit berücksichtigen, so führt folgende Rechnungsweise am bequemsten zum Ziele. Indem wir nämlich im Nenner des Ausdruckes 1) den Factor $(\alpha H_0 - \gamma H_t)$ herausheben, bekommen wir zunächst

$$t = \frac{H_t - H_0}{\alpha H_0 - \gamma H_t} \cdot \frac{1 + \frac{v}{V_0} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\vartheta}}{1 - \frac{(H_t - H_0)}{\alpha H_0 - \gamma H_t} \cdot \frac{v}{V_0} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha\vartheta}}.$$

Dieser Ausdruck muss für die praktische Rechnung vereinfacht werden. Im Nenner des zweiten Factors dürfen wir γH_t gegen αH_0 vernachlässigen, da γ_t ungefähr den $\frac{1}{146}$ Theil von α beträgt und $\frac{v}{V_0}$ ebenfalls nur ein sehr kleiner echter Bruch ist. Hierdurch gewinnt dieser Factor die einfachere Form

$$\frac{1 + \frac{v}{V_0(1 + \alpha\vartheta)}}{1 - \frac{v}{V(1 + \alpha\vartheta)} \cdot \frac{H_t - H_0}{H_0}} = 1 + \frac{v}{V_0} \frac{1}{(1 + \alpha\vartheta)} \frac{H_t}{H_0}.$$

Die letztere Vereinfachung beruht auf der praktischen Rechnungsregel, dass ein Ausdruck von der Form $\frac{1 + \delta}{1 - \varepsilon}$ annähernd $= 1 + \delta + \varepsilon$ ist, wenn nur δ und ε gegen 1 sehr klein sind. Mithin wird der ganze Ausdruck für die zu messende Temperatur:

$$t = \frac{H_t - H_0}{\alpha H_0 - \gamma H_t} \cdot \left[1 + \frac{v}{V_0} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\vartheta} \cdot \frac{H_t}{H_0}\right] \quad \ldots \quad 3)$$

worin der eingeklammerte Ausdruck die Correction wegen der Capillarröhre enthält.

Das Luftthermometer beruht, wie aus dem Vorgetragenen folgt, auf der scheinbaren Drucksteigerung der Luft im Glase. Scheinbar ist dieselbe, weil die wirkliche (absolute) Drucksteigerung durch die gleichzeitige Ausdehnung des Glases vermindert wird. Man könnte

daher einwerfen, dass auch die verschiedenen Exemplare von Luftthermometern nicht mit einander übereinstimmen werden, da sie an demselben Fehler leiden, wie die Quecksilberthermometer, nämlich an dem verschiedenen Einflusse des Glases. Allein hier besteht ein grosser Unterschied. Während nämlich die Ausdehnung des Glases im Mittel $\frac{1}{7}$ der Ausdehnung des Quecksilbers beträgt, erreicht sie nur ungefähr $\frac{1}{146}$ der Ausdehnung der Luft. Man kann also sagen, dass der Einfluss des Glases beim Quecksilberthermometer ungefähr 21 mal so gross ist als beim Luftthermometer. Er ist also bei letzterem klein genug, um die Abweichungen von Instrumenten aus verschiedenem Glase verschwinden zu lassen.

Die Angaben der Luftthermometer sind also jedenfalls vergleichbar. Damit ist aber noch nicht bewiesen, dass das Luftthermometer wirklich das messe, was wir uns unter Temperatur vorstellen; es ist nämlich nicht erwiesen, ob die Drucksteigerung der Gase ihrer Temperaturerhöhung proportional sei, denn wir haben dies bisher nur angenommen.

Allein, da sowohl Luftthermometer mit verschiedenem Anfangsdrucke als auch mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff gefüllte Gasthermometer unter sich kaum merklich differiren, so ist eine entgegengesetzte Annahme zunächst sehr unwahrscheinlich. Es müssten nämlich die Abweichungen von dem Gesetz, nach welchem sich der Druck proportional mit der Temperatur ändert, nicht allein für diese verschiedenen Gase, sondern auch für verschiedene Anfangsdrucke dieselben sein. Der endgiltige Beweis für die jedenfalls sehr angenäherte Richtigkeit des Gasthermometers folgt aber erst aus den Speculationen der mechanischen Wärmetheorie.

Unter den Begriff des Luftthermometers fallen noch einige Instrumente, die wir kurz erwähnen wollen. Fig. 76 stellt das Differentialluftthermometer von Leslie, Fig. 77 ein ähnliches Instrument von Rumford dar. Beide Instrumente sind nur bestimmt, Temperatur-

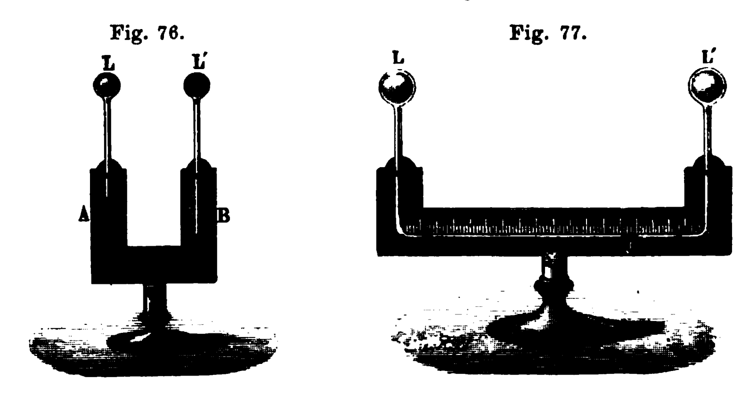


Fig. 76. Fig. 77.

differenzen zwischen den beiden Luftgefässen *L* und *L'* zu messen. Leslie's Instrument ist eigentlich ein Druckthermometer, jenes Rumford's ein Ausdehnungsthermometer. Bei ersterem wird gewöhnlich die eine Kugel geschwärzt und dann dient es zu dem speciellen Zweck, die Intensität strahlender Wärme zu messen. Keines der beiden Thermometer kann Anspruch auf Genauigkeit erheben, dagegen sind sie ziemlich empfindlich als Thermoskope, indem sie sehr geringe Temperaturdifferenzen erkennen lassen. Diese Empfindlichkeit wird erhöht, wenn man statt Quecksilbers eine leichtere Flüssigkeit, z. B. gefärbte Schwefelsäure, anwendet.

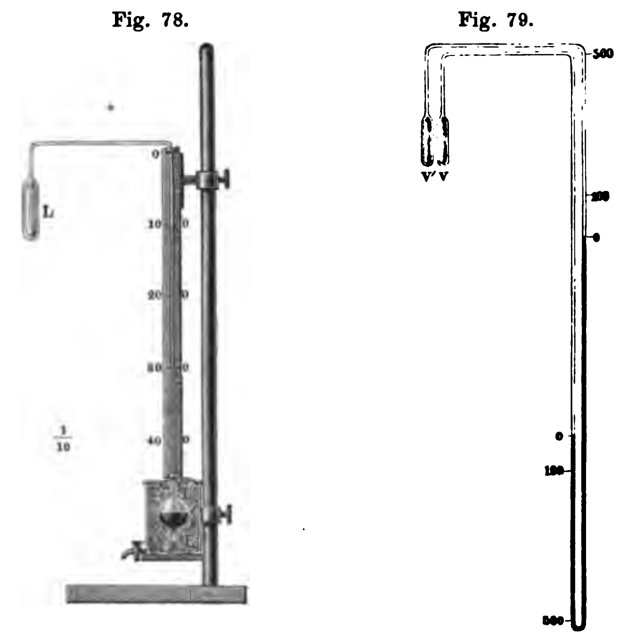
Mit Leslie's Instrument verwandt sind jene Differentialluftthermometer, welche ich (Wien. Acad. Ber. Bd. LXXII, 1875) in ihren verschiedenen möglichen Constructionsarten besprochen habe.

Denkt man sich in Leslie's Apparat der Kugel *L'* eine messbare constante Temperatur gegeben, ferner die Manometerröhre *AB* so eng, dass die Volumänderungen der beiden Luftmengen vernachlässigt werden können, so lässt sich leicht aus der Höhendifferenz der Quecksilbersäulen die Temperatur in *L* berechnen, vorausgesetzt, dass das Druckverhältniss bei gleichen Temperaturen der Kugeln bekannt ist. Erhält man z. B. die Luft in *L'* auf 0°, so bleibt ihr Druck constant und kann daher in ähnlicher Weise in Rechnung gebracht werden, wie der Luftdruck auf den Schenkel *B* der früher beschriebenen offenen Luftthermometer. Macht man *L'* ganz leer, so ist die constante Temperatur daselbst entbehrlich, die Röhre *B* muss dann länger gemacht werden, um eine grössere Quecksilbersäule aufzunehmen. Dieser Fall wäre dann analog dem Weinhold'schen Luftthermometer. Von den zahlreichen möglichen Modificationen des Differentialluftthermometers, welche ich an der citirten Stelle besprochen, möge hier noch das eine in Fig. 78 (a. f. S.) abgebildete erwähnt werden. Die mit *L* verbundene Capillarröhre mündet in dem Gefässe *L'* unter Quecksilber. Man erhitzt *L* einmal, während *L'* von Eis umgeben ist, etwas höher als die höchste zu messende Temperatur beträgt, senkt dann auch *L* ins Eis und markirt den Nullpunkt dort, wo sich die Quecksilberkuppe einstellt. Sodann bestimmt man in ähnlicher Weise den Siedepunkt des Wassers und trägt die so erhaltene Scala abwärts auf. Wenn man die Gefässe *L* und *L'* ziemlich gross wählt, ist das Verfahren bei höherer Temperatur immer noch viel genauer, als die Messung mit dem Quecksilberthermometer, und da die Scala ein für allemal bleibt, auch gar nicht unbequem. Eine noch grössere Genauigkeit erreicht man dadurch, dass man auch noch einen höhern Temperaturpunkt, z. B. den Siedepunkt des Quecksilbers = 350° oder den des Schwefels, welcher nach Weinhold bei 760·2 mm Druck 448·4° C. beträgt und für je 1 mm Druckänderung um 0·081° sich ändert, empirisch aufträgt; man eliminirt dadurch die Fehler der Capillarwirkungen und der vernachlässigten Correctionen zum grössten Theile.

Berthelot hat ein ähnliches Instrument construirt, bei welchem das Eisgefäss entfällt und das Luftgefäss L' mit der Atmosphäre communicirt. Dadurch wird natürlich die Scala vom Luftdruck abhängig, weshalb Berthelot vorschlägt, vor jeder Messung den Stand des Apparates für den Siedepunkt des Wassers und des Schwefels neu zu bestimmen, eine Methode, die sich wegen ihrer Umständlichkeit kaum empfehlen dürfte.

Doppelgefässluftthermometer habe ich ein Instrument genannt, dessen wesentliche Einrichtung durch Fig. 79 dargestellt wird. Die beiden Gefässe, welche beide derselben zu messenden Temperatur ausgesetzt werden, enthalten Luft verschiedenen Druckes, deren Druckdifferenz durch die Differenz der Quecksilbersäulen im Capillarmanometer gemessen wird. Da der Druck der Luft der absoluten Temperatur derselben proportional ist, so muss auch die Druckdifferenz der letztern proportional sein. Man kann also auch dieses Instrument mit einer

Fig. 78. Fig. 79.



bleibenden Scala versehen, indem man es bei 0⁰ und 100⁰ oder bei noch höherer Temperatur beobachtet. Näheres hierüber findet sich an der oben citirten Stelle.

Endlich hat auch Mitscherlich (Tageblatt der Grazer Naturf.-Vers.) ein compendiöses Luft-Druckthermometer zur Messung sehr hoher Temperaturen beschrieben.

25 Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand.

Sollen Gasmengen mit einander mittelst ihrer Volumina verglichen wer-

den, so muss dies bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur geschehen. Man ist übereingekommen, die Gasvolumina bei einem Drucke gleich dem einer Quecksilbersäule von 760 mm und einer Temperatur von 0° C. mit einander zu vergleichen und sagt, ein Gas, welches sich bei diesem Drucke und dieser Temperatur befindet, habe den Normalzustand.

Besitzt ein Gasquantum andern Druck und andere Temperatur, so heisst man die Berechnung jenes Volums desselben, welches dem Normalzustande entspricht, die Reduction des Gasvolums auf den Normalzustand. Diese Rechnung erfolgt mit Zugrundelegung der Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac nach den in §. 22 abgeleiteten Formeln, indem man die geringen Abweichungen von jenen Gesetzen vernachlässigt.

Ist also:

$V_{p,t}$ das Volum eines Gasquantums beim Drucke p und der Temperatur t,

$V_{n,0}$ das Volum desselben Gasquantums bei einem Normaldrucke von 760 mm und der Temperatur 0° C.,

so gilt die Gleichung:

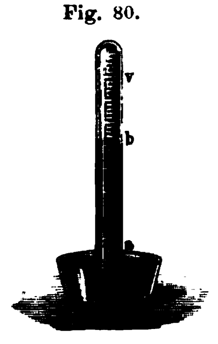
$$\frac{V_{p,t} \cdot p}{272{\cdot}6 + t} = \frac{V_{n,0}\ 760}{272{\cdot}6},$$

wobei — 272·6 der absolute Nullpunkt $= -\frac{1}{0{\cdot}00367}$ ist. Daraus folgt

$$V_{n,0} = V_{p,t}\ \frac{p}{760} \cdot \frac{272{\cdot}6}{272{\cdot}6 + t} = \frac{V_{p,t}}{(1 + 0{\cdot}00367\,t)}\ \frac{p}{760} \quad . \quad . \quad 1)$$

Beispiele:

Fig. 80.



1) In einem Recipienten, Fig. 80, sei ein trockenes Gas durch Quecksilber abgesperrt. Die Temperatur der Umgebung betrage 15° C., die Höhe der Quecksilbersäule ab betrage (an der Millimeterscala auf dem Glase abgelesen) 200·6 mm. Das Volum (an der Volumscala des Recipienten abgelesen) sei = 25·2 cbcm. Ein daneben aufgehängtes, also auf derselben Temperatur befindliches Barometer gebe an seiner Messingscala die Höhe 732·4 mm. Wie gross ist das Volum im Normalzustande?

Wir reduciren zuerst die beiden Quecksilberhöhen auf 0°:

Mittlerer Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0° und 20°	= 0·000181
Linearer Ausdehnungscoëfficient des Messings	= 0·000019
Anzuwendender Ausdehnungscoëfficient für das Barometer	= 0·000162

Reducirter Barometerstand

$$= \frac{732{\cdot}4}{1 + 0{\cdot}000162 \times 15} = 730{\cdot}65 \text{ mm.}$$

Bei der Reduction der Quecksilbersäule $a\,b$ wenden wir, da der Ausdehnungscoëfficient des Glases sehr klein und überdies die Theilung meist bei Zimmertemperatur angefertigt ist, den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers 0·000181 an und haben also:

Reducirte Quecksilbersäule $a\,b$

$$= \frac{200{\cdot}6}{1 + 0{\cdot}000181 \times 15} = 200{\cdot}06 \text{ mm.}$$

Das Gas steht daher unter einem Drucke

$$= 730{\cdot}65 - 200{\cdot}06 = 530{\cdot}59 \text{ mm,}$$

das reducirte Gasvolum ist daher

$$= \frac{25{\cdot}2}{1 + 0{\cdot}00367 \times 15} \cdot \frac{530{\cdot}59}{760} = 16{\cdot}67 \text{ cbcm.}$$

Wäre der Recipient bei 0° kalibrirt und man wollte auf die Glasausdehnung Rücksicht nehmen, so hätte man noch mit $1 + \gamma t$, also hier, wenn wir $\gamma = 0{\cdot}000025$ setzen, mit $1 + 0{\cdot}000025 \times 15$ zu multipliciren. Die dadurch gewonnene Verbesserung würde in diesem Beispiele nur 0·01 cbcm betragen, welche innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallen.

2) Das Gas sei statt mittelst Quecksilber mit Wasser abgesperrt, die Höhe der Wassersäule betrage 136 mm, Temperatur und Barometerstand seien dieselben, wie im vorigen Beispiele.

Die Aenderung des specifischen Gewichts des Wassers als zu unbedeutend vernachlässigend, finden wir zunächst, dass 136 mm Wassersäule einer Quecksilbersäule von $\frac{136}{13{\cdot}59} = 10{\cdot}00$ mm entsprechen. Mithin wäre der Druck $= 730{\cdot}65 - 10{\cdot}00 = 720{\cdot}65$ mm.

Hier aber kommt noch ein Nebenumstand in Betracht. Das Wasser entwickelt Dämpfe, die sich dem Gase beimischen und dessen Volum oder dessen Druck vermehren. In der Regel will man aber das Volum des trockenen Gases kennen lernen. Man hat daher von dem beobachteten Drucke des feuchten Gases den Druck des Wasserdampfes in Abzug zu bringen. Den letzteren erhält man, indem man in der später mitzutheilenden Tabelle der Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfes den zu 15° gehörigen Druck aufsucht. Derselbe beträgt 12·70 mm. Mithin

ist der Druck des trockenen Gases = 720·65 — 12·70 = 707·95 mm und sein reducirtes Volum

$$\frac{25{\cdot}2}{1 + 0{\cdot}00367 \times 15} \cdot \frac{707{\cdot}95}{760} = 22{\cdot}25 \text{ cbcm.}$$

In ähnlicher Weise geht man auch bei über Quecksilber abgesperrten Gasen vor, wenn dieselben feucht sind. Da es leichter gelingt, ein Gas ganz mit Wasserdämpfen zu sättigen als ganz vollkommen zu trocknen, so zieht man es gewöhnlich vor, dasselbe im feuchten Zustande zu messen. Es genügt dazu, einen Tropfen Wassers in den Gasraum zu bringen und zu warten, bis sich das Volum nicht mehr ändert.

Bezeichnen wir mit S_{no} das specifische Gewicht einer gegebenen Gasmasse bei 0° C. und einem Druck von 760 mm, mit S_{pt} das specifische Gewicht derselben Gasmasse bei t^0 und unter dem Druck p, so haben wir

$$S_{no} = \frac{P}{V_{no}}$$

und

$$S_{pt} = \frac{P}{V_{pt}},$$

wenn P das absolute Gewicht der Gasmasse bezeichnet. Wir haben also

$$\frac{S_{no}}{S_{pt}} = \frac{V_{pt}}{V_{no}} = \frac{760}{p}(1 + \alpha t)$$

und

$$S_{no} = S_{pt}\frac{760}{p}(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

eine Gleichung, nach welcher man das specifische Gewicht eines Gases im Normalzustand berechnen kann, wenn es für die Temperatur t^0 und den Druck p bekannt ist.

Für irgend ein anderes Gas würde man haben

$$S'_{no} = S'_{pt}\frac{760}{p}(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

und wenn man Gleichung 2) durch Gleichung 3) dividirt

$$\frac{S_{no}}{S'_{no}} = \frac{S_{pt}}{S'_{pt}}.$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass die specifischen Gewichte zweier verschiedenen Gase stets in demselben Verhältnisse zu einander stehen, so lange beide gleiche Temperatur haben und gleichem Drucke ausgesetzt sind. Bei der Temperatur der Rothglühhitze also, wie bei der Temperatur von 0° C., unter dem Drucke von zehn Atmosphären, wie unter dem einer einzigen, wird das specifische Gewicht des Wasserstoffs z. B. immer 0·0688, also ungefähr $\frac{1}{15}$ von dem specifischen Gewicht der unter gleichen Verhältnissen sich befindenden atmosphärischen Luft sein. Es bleibt dies so lange und so genau wahr, als beide Gase dem Mariotte'-

schen Gesetze folgen und der Coëfficient α für beide denselben Werth hat.

26 Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase. Bei dem, was früher über das specifische Gewicht der Körper gesagt wurde, war der Einfluss der Wärme ganz ausser Acht gelassen worden. Bei festen und flüssigen Körpern ist auch in der That die Ausdehnung innerhalb der Temperaturgränzen, zwischen welchen man die zur Bestimmung des specifischen Gewichts nöthigen Operationen vornimmt, so gering, dass man, wo nicht die grosse Genauigkeit nöthig ist, den Wärmeeinfluss ganz vernachlässigen kann.

Auf das specifische Gewicht der Gase aber hat die Wärme einen so bedeutenden Einfluss, dass man ohne ihre Berücksichtigung nicht einmal angenähert richtige Resultate erhält. Aus diesem Grunde kann erst hier von der Bestimmung der Dichtigkeit der Gase die Rede sein.

Um das specifische Gewicht der Luft zu bestimmen, wendet man einen Ballon von 8 bis 10 Liter Inhalt an, welcher mit einer Fassung versehen ist, die man auf eine Luftpumpe schrauben, und in welcher sich ein Hahn befindet, den man schliessen kann, wenn man evacuirt hat

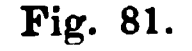
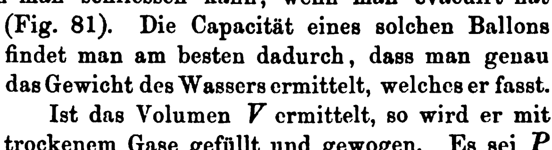


Fig. 81.



(Fig. 81). Die Capacität eines solchen Ballons findet man am besten dadurch, dass man genau das Gewicht des Wassers ermittelt, welches er fasst.

Ist das Volumen V ermittelt, so wird er mit trockenem Gase gefüllt und gewogen. Es sei P das Gewicht des Ballons, wenn er bei t^0 und bei dem Barometerstand b mit trockenem Gase gefüllt ist.

Nun wird der Ballon evacuirt und nachdem die Spannkraft h des noch im Ballon zurückgebliebenen Gases bestimmt worden ist, abermals gewogen. Es sei P' das Gewicht des Ballons bei dieser zweiten Wägung, so ist

$$p = P - P'$$

das Gewicht des ausgepumpten Gases, und also ist

$$p' = p \frac{b}{b - h}$$

das Gewicht der gesammten Gasmasse, welche bei t^0 und unter dem Druck b den Ballon füllt. Den Formeln des vorigen Paragraphen zufolge ist demnach das specifische Gewicht des fraglichen Gases im Normalzustand

$$S_{no} = \frac{p}{V} \frac{760}{b - h} (1 + \alpha t).$$

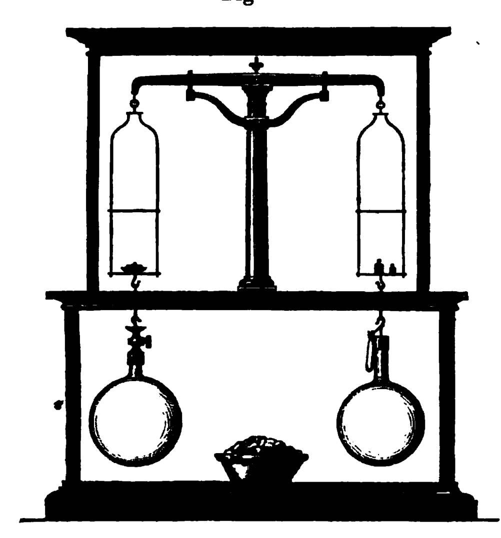
Die nach dieser Formel berechneten Werthe sind aber durchaus nicht genau. Um genaue Werthe für das specifische Gewicht der Gase

zu erhalten, müssen noch verschiedene Correctionen angebracht werden, namentlich wegen der Glasausdehnung, wegen des Gewichtsverlustes, welchen jeder von atmosphärischer Luft umgebene Körper erleidet etc.

Um diese mühsamen und doch immer noch Unsicherheiten mit sich führenden Correctionen zu vermeiden, hat Régnault die Beobachtungsmethode selbst verbessert.

Er nahm zwei Glasballons von 8 bis 10 Liter Inhalt, welche aus derselben Fabrik stammten, aus demselben Glashafen geblasen und so nahe als möglich gleich gross waren. Auf den Hals des grösseren Ballons wurde eine Fassung mit Hahn und Haken, auf den Hals des kleinern eine Fassung aufgeschraubt, welche nur mit einem Haken versehen war. Beide Ballons wurden mit Wasser gefüllt an den Schalen einer starken Wage, Fig. 82, aufgehängt und die Wage mit Hülfe einer Tara ins Gleichgewicht gebracht. Werden nun beide Ballons in ein mit Wasser gefülltes Gefäss eingetaucht, so wird das Gleichgewicht gestört, man muss auf der Seite des grössern Ballons n Gramme auflegen, um das Gleichgewicht wieder herzustellen.

Fig. 82.

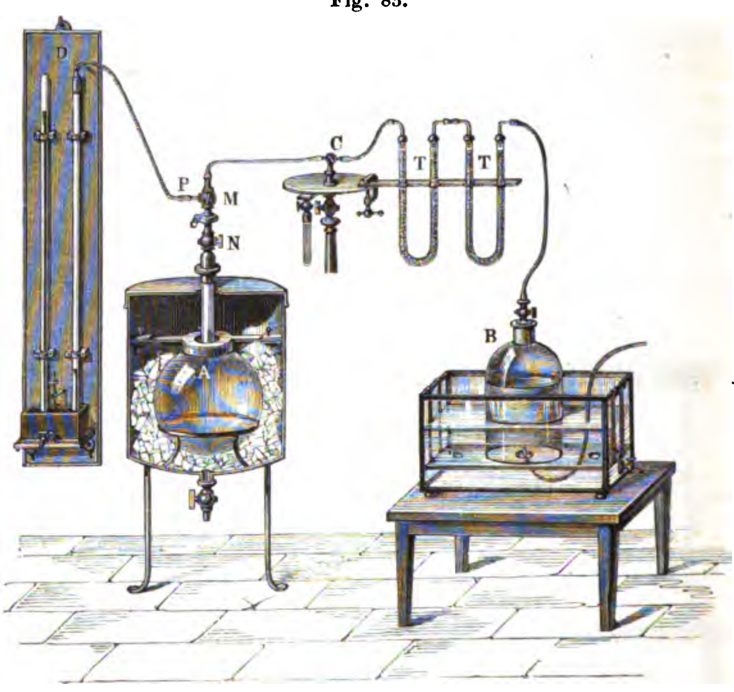


Régnault stellte nun eine geschlossene Glasröhre her, welche, in Wasser eingetaucht, gerade n Gramme an Gewicht verlor, und hing diese Röhre am kleinern Ballon an, wie Fig. 82 zeigt. — Durch dieses Anhängen ist nun das äussere Volumen beider Ballons gleich gemacht, der Gewichtsverlust ist für beide derselbe, mögen sie nun in Wasser oder in Luft schweben. Auf diese Weise ist also eine Reduction der Wägung auf den leeren Raum nicht mehr nöthig.

Nach Herstellung der Anhängeröhre wird das Wasser der beiden Ballons wieder entfernt und der grössere derselben bei 0° C. mit dem wohlgetrockneten Gas gefüllt, dessen specifisches Gewicht bestimmt werden soll. Es geschieht dies auf folgende Weise: Der Ballon A wird in einem passenden Gefäss, Fig. 83 (a. f. S.), mit Eis umgeben, und auf die Messingfassung desselben wird ein mit einem Dreiweghahn versehenes Verbindungsstück aufgeschraubt, an welchem zwei Röhren angesetzt sind, deren eine P zum Differentialbarometer D führt, während durch

das Rohr MC entweder die Verbindung mit einer Luftpumpe oder mit einem Gasreservoir B hergestellt wird. Je nach der Stellung des Hah-

Fig. 83.



nes C kann man den Ballon A evacuiren und dann aus B durch die Trockenröhren T Gas eintreten lassen.

Hat man nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen zum letzten Male evacuirt, so wird der Hahn M so gestellt, dass die Verbindung mit der Luftpumpe unterbrochen wird, während A mit dem Manometer verbunden bleibt, an welchem nun mittelst eines Kathetometers die Höhendifferenz h der Quecksilberniveaus im Barometer und im Manometerrohre abgelesen wird. Nach dieser Ablesung wird der Hahn N geschlossen und dadurch das Gasvolum V von der Temperatur 0 und dem Drucke h abgesperrt. Darauf wird das Zwischenstück abgeschraubt, der Ballon aus dem Eisgefäss genommen und abgetrocknet an die eine Schale der Wage angehängt, während an der andern Schale der kleinere Ballon mit dem Röhrchen hängt und das Gleichgewicht der Wage durch Taragewicht hergestellt wird.

Nach Vollendung dieser Operation wird der Ballon A wieder in das Eisgefäss zurückgebracht und der Hahn N geöffnet. Das Gas dringt durch die Trockenröhren in den Ballon ein und füllt ihn unter dem Druck

der Atmosphäre, den wir mit H bezeichnen wollen. Es ist also jetzt eine Gasmenge vom Volumen V, der Temperatur 0 und dem Druck $H - h$ eingeströmt. Eine abermalige Wägung lehrt das Gewicht P dieser Gasmasse kennen.

Auf den Normaldruck reducirt, würde das Gewicht dieser Gasmenge sein

$$p = P \frac{760}{H - h}.$$

Das specifische Gewicht des Gases im Normalzustand (das specifische Gewicht des Wassers zur Einheit genommen) ist alsdann

$$S = \frac{p}{V},$$

wenn V den Inhalt des Ballons bei 0° C. bezeichnet.

Nach Régnault's Bestimmungen ist bei 0° C. und unter einem Druck von 760 mm das specifische Gewicht:

der Luft	0·001293187
des Stickstoffs	0·001256157
des Sauerstoffs	0·001429802
des Wasserstoffs	0·000089578
der Kohlensäure	0·001977414

Demnach wiegt also

1 cbm	Luft	1293 g
1 „	Wasserstoff	89·6 „
1 „	Kohlensäure	1977 „

Das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft zur Einheit genommen, ist folgendes das specifische Gewicht einiger Gase:

	Biot und Arago	Dulong und Berzelius	Régnault
Sauerstoff	1·10359	1·1026	1·10563
Stickstoff	0·96913	0·976	0·97137
Wasserstoff	0·07321	0·0687	0·06926
Kohlensäure	0·51961	0·5245	1·52901

Zweites Capitel.

Aenderung des Aggregatzustandes.

---

27 **Uebersicht der Erscheinungen.** Wir wenden uns jetzt, nachdem wir die Ausdehnung durch die Wärme besprochen, zu anderen Wirkungen derselben und zwar vor Allem zu den Veränderungen des Aggregatzustandes der Körper. In §. 14 des ersten Bandes, Seite 23, haben wir dreierlei Aggregatzustände aufgeführt und charakterisirt, den festen, den flüssigen und den gasförmigen. Es giebt daher sechs verschiedene Arten der Veränderung des Aggregatzustandes, wovon je zwei als entgegengesetzte Processe zusammengehören:

I. Die festen Körper werden tropfbar flüssig: Schmelzen.
II. Die tropfbar flüssigen werden fest: Erstarren.
III. Die tropfbar flüssigen werden gasförmig: Verdampfen oder Vergasen.
IV. Die gasförmigen werden tropfbar flüssig: Condensation.
V. Die festen werden gasförmig: Directes Verdampfen oder Verflüchtigung.
VI. Die gasförmigen werden fest: Sublimation.

Diese Ausdrücke werden nicht immer alle streng aus einander gehalten. Man gebraucht z. B. Verdampfung und Verflüchtigung gegenseitig für dieselben Vorgänge, auch bezeichnet man mit Sublimation oft die beiden auf einander folgenden Processe V. und VI. zusammengenommen, so wie man die auf einander folgenden Processe III. und IV. als Destillation, die Processe I. und II. zusammen als Umschmelzen (Umkrystallisiren) bezeichnet.

Mit den ersten beiden Processen nahe verwandt sind das Lösen und das Abscheiden aus der Lösung (Krystallisiren aus Lösung). Doch haben diese letzteren Vorgänge einen eigenthümlichen, mehr chemischen Charakter, da es sich dabei nicht um Aenderung des Aggregatzustandes

des ursprünglichen Körpers, sondern um die Bildung eines neuen mit verschiedenem Aggregatzustande handelt.

Die Aggregatzustände sind nicht immer streng geschieden, so z. B. gehen manche feste Körper durch alle Zwischenstufen der Weichheit und Zähflüssigkeit in den tropfbar flüssigen Zustand über. Ja sogar zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande giebt es, wie wir hören werden, eine gewisse Continuität.

Es ist im Allgemeinen als Regel anzusehen, dass jeder Körper alle drei Aggregatzustände annehmen und aus jedem derselben in jeden andern übergehen kann. Hinreichende Abkühlung würde also alle Körper fest, hinreichende Erwärmung alle gasförmig machen, vorausgesetzt, dass sie nicht zuvor zersetzt werden. Allerdings reichen unsere Mittel nicht immer aus, die nöthigen Temperaturextreme herzustellen, da wir bisher nicht weit unter — 140° und nicht weit über 2000° hinausgekommen sind. Wenn man aber bedenkt, dass es bereits gelungen ist, einerseits Wasserstoff flüssig und fest, andererseits Platin flüssig und dampfförmig zu machen, so ist die Annahme nicht abzuweisen, dass es durch hinreichende Mittel gelingen könnte, alle Körper, welche nicht dabei zersetzt werden, in alle Aggregatzustände überzuführen.

Ein directes Verflüchtigen fester Körper wird häufig, seltener bei Metallen, als bei Nichtmetallen, beobachtet, so z. B. beim erstarrten Quecksilber, beim Eis, beim Jod etc. Ob der Geruch mancher Metalle, wie z. B. des Zinns, auch von einer Verflüchtigung derselben herrührt, ist noch ungewiss. Jedenfalls ist dieselbe dann äusserst gering.

Bei jeder Aenderung des Aggregatzustandes sind insbesondere folgende Umstände zu beobachten, erstens die Temperatur, bei welcher die Aenderung vor sich geht, zweitens die Wärmemenge, welche dabei verbraucht oder entwickelt wird, endlich drittens die Aenderungen des Volums und des Druckes, welche die Aenderung des Aggregatzustandes begleiten.

Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt. Erwärmt man einen festen Körper, so ändert derselbe nicht allein sein Volumen, sondern meistens auch seine anderen physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch den Grad seiner Härte. Von einer gewissen Temperatur an erfolgt bei fortgesetzter Wärmezufuhr die Abnahme der Härte immer schneller, während die Temperatur wenig oder gar nicht mehr gesteigert wird. Es folgt ein kürzeres oder längeres Zwischenstadium der Weichheit, resp. Halbflüssigkeit und endlich bei einer meist wenig höheren Temperatur ist der Körper im vollkommen flüssigen Zustande angelangt. Bei manchen Körpern, wie z. B. beim Eis, sind die Temperaturen der beginnenden und der vollendeten Schmelzung so nahe aneinander liegend, dass man sagen kann, die Schmelztemperatur bleibe während der ganzen Aenderung des Aggregatzustandes constant. Man nennt diese constante Schmelztemperatur den Schmelzpunkt des Körpers. Bei ande- 28

ren Körpern sind die Temperaturen der eben beginnenden und der eben vollendeten Schmelzung mehr oder weniger weit aus einander liegend oder auch ganz unbestimmbar. So z. B. beginnt das Selen schon zwischen 40° und 50° zu erweichen, ist bei 100° in einem halbflüssigen Zustande und erst bei ungefähr 200° vollkommen flüssig. Die Uebergänge sind aber so allmälige, dass man nicht allein keinen normalen Schmelzpunkt, sondern auch keine bestimmte Gränztemperaturen für den Beginn und das Ende des Schmelzprocesses angeben kann. Zwischen dem Verhalten des Eises und des Selens giebt es aber eine Reihe von Zwischenstufen.

Kühlt man den geschmolzenen Körper wieder ab, so sinkt zuerst seine Temperatur, bleibt dann mit Beginn des Erstarrens kürzere oder längere Zeit genau oder doch annähernd constant (Erstarrungspunkt), oder sinkt eine Zeit lang verhältnissmässig langsamer, worauf dann nach Beendigung der Erstarrung das Sinken der Temperatur wieder rascher wird, vorausgesetzt, dass die Umgebungstemperatur dies ermöglicht.

Wir werden die bezüglich des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes vorkommenden Fälle am zweckmässigsten mittelst einer graphischen Darstellung (Fig. 84) kennen lernen. Zu diesem Zwecke denken wir uns dem zu schmelzenden Körper durch eine constante Wärmequelle zuerst in der Weise Wärme zugeführt, dass er in gleichen Zeiten gleich viel Wärme aufnimmt, dann, nachdem er dadurch über den Schmelzpunkt erhitzt ist, denken wir uns, dass demselben ebenso wiederum die Wärme entzogen werde. Wir wollen nun die Zeiten für die Wärmezu- und -Abfuhr auf der Abscissenaxe $a\,a'$, die zugehörigen Temperaturen als Ordinaten und zwar links die ansteigenden, rechts die absteigenden aufgetragen denken.

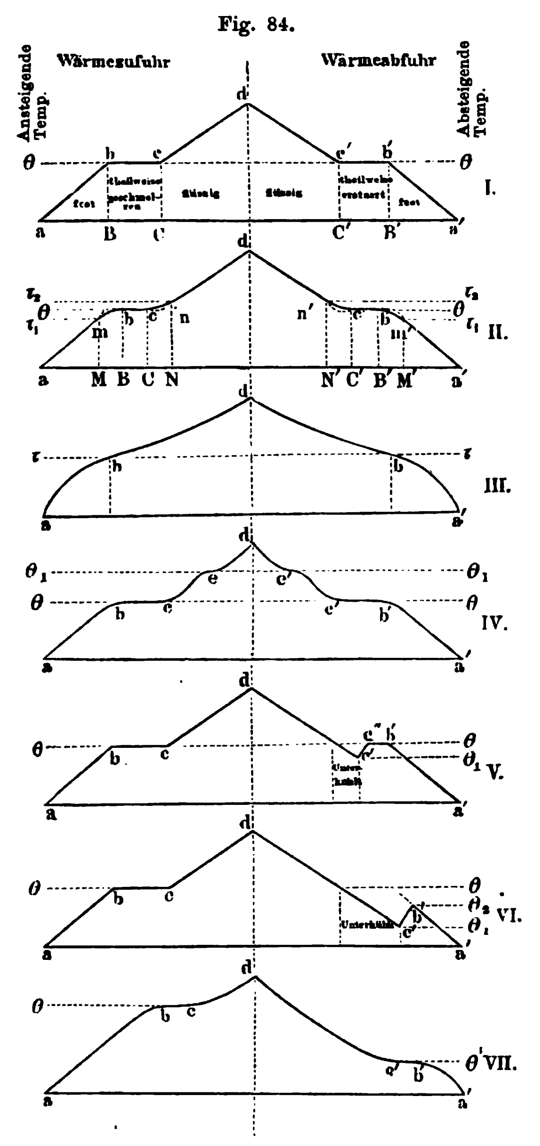
Der erste in Fig. 84 I dargestellte Fall soll der ideale Schmelz- und Erstarrungsprocess genannt werden. Der Körper ist fest bis zum Schmelzpunkt θ, dann schmilzt er, während θ constant bleibt, dann steigt wieder die Temperatur des geschmolzenen Körpers. Beim Abkühlen erfolgt der Abstieg der Temperatur genau symmetrisch; sie sinkt bis θ, bleibt constant während des Erstarrens und sinkt dann erst im festen Körper weiter herab. In diesem idealen Falle gelten also folgende zwei Sätze:

1) Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt sind identisch.
2) „ „ „ bleiben constant während des ganzen Processes des Schmelzens und Erstarrens.

Der Fall II unterscheidet sich vom idealen Fall nur dadurch, dass die Temperaturcurve bei b, c, c' und b' nicht plötzlich, sondern allmälig ihre Richtung ändert. Die Schmelztemperatur bleibt zwischen b und c, die Erstarrungstemperatur zwischen c' und b' constant. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt sind auch diesmal identisch $= \theta$. Der Körper zeigt gewöhnlich schon von der Temperatur τ_1 an Erwei-

chung, bis bei der Temperatur θ das Schmelzen beginnt und zeigt auch manchmal von θ an bis τ_2 eine Steigerung seiner Flüssigkeit (wird noch

Fig. 84.



dünnflüssiger). Analog schalten sich beim Abstieg der Temperatur zwischen der Temperatur τ_2 und θ, θ und τ_1 Zwischenzustände ein, die mit denen beim Anstieg identisch sind. Für diesen Fall gelten demnach ebenfalls die beiden oben angeführten Sätze.

Im Falle III giebt es sowohl während des Schmelzens als während des Erstarrens keine ganz constante Temperatur. Der Uebergang vom festen zum flüssigen und vom flüssigen zum festen Zustande erfolgt allmälig innerhalb eines Temperaturintervalles ohne bestimmbare deutliche Gränzen. An Stelle des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes kann man jene Temperatur τ setzen, bei welcher das Steigen und Sinken am langsamsten vor sich geht. Dieselbe entspricht jenen Punkten b und b', wo die Curve die geringste Neigung hat. Wir wollen diese Temperatur als unconstanten Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt bezeichnen. Nach diesem Schema verhalten sich sehr viele Körper, insbesondere solche, welche in der Wärme erweichen, wie Harze, Fette etc. Es ist wahrscheinlich, dass viele dieser Körper Gemische sind. Es schmilzt dann zuerst ein Bestandtheil und löst bei steigender Temperatur immer grössere Mengen des andern.

Der Fall IV stellt gewissermaassen eine Combination von II und III vor. Bei der Temperatur θ ist ein constanter Schmelz- und Erstarrungspunkt vorhanden, bei der Temperatur θ' ein unconstanter Schmelz- und Erstarrungspunkt. Solche und ähnliche Fälle kommen insbesondere bei Gemischen und Legirungen vor.

Die bisher betrachteten Fälle haben das Gemeinsame, dass der Schmelzprocess dem Erstarrungsprocess symmetrisch verläuft und dass demnach Schmelz- und Erstarrungstemperatur identisch sind. Diese Regel findet nicht immer statt.

Der Fall V z. B. stellt das Verhalten eines Körpers dar, welcher beim Erwärmen einen normalen Schmelzpunkt bei der Temperatur θ zeigt, dann aber beim Erkalten sich unter die Temperatur dieses Schmelzpunktes bis zu irgend einer Temperatur θ_1 abkühlen lässt, ohne zu erstarren. Erst von θ_1 an beginnt, sei es von selbst, sei es durch mechanische Erschütterung, sei es (und dies ist am häufigsten der Anlass) durch Berührung mit einem Krystall desselben Körpers, die Erstarrung. Dabei steigt die Temperatur rasch bis zur Höhe θ des Schmelzpunktes und geht von da an ganz nach dem Schema I von statten. Es tritt also noch auf einige Zeit eine constante Erstarrungstemperatur $= \theta$ ein.

Der Fall VI unterscheidet sich von dem vorigen nur dadurch, dass die im Moment des beginnenden Erstarrens verfügbar werdende Wärme nicht ausreicht, den Körper bis zur Temperatur θ selbst zu bringen. In diesem Falle wird also nach dem Eintreten der Erstarrung die Temperatur nie mehr constant bleiben, sondern nach Erreichung irgend eines tiefergelegenen Maximums θ_2 sogleich sinken. Ein und derselbe Körper kann sich nach dem Schema V oder VI verhalten, je nachdem seine Erstarrung früher oder später eingeleitet wird.

Man heisst solche Körper, welche unterhalb ihres Schmelzpunktes, welcher zugleich ihr normaler Erstarrungspunkt ist, im geschmolzenen Zustande beharren, unterkühlte oder überschmolzene Körper.

Fast alle Körper lassen sich in diesen Zustand versetzen, indem man sie in verschlossenen Gefässen schmilzt und dann langsam, vor Erschütterungen bewahrt, abkühlen lässt. Nicht immer leiten aber Erschütterungen das Erstarren ein, häufiger gelingt dies durch Reiben von Glasstücken innerhalb der geschmolzenen Masse, ganz sicher durch Einbringen eines noch so kleinen Splitters der bereits erstarrten Substanz. Fahrenheit hat 1714 zuerst die Beobachtung gemacht, dass manchmal reines Wasser bis auf — 5, ja bis — 10° erkaltet werden könne, ohne zu gefrieren, wenn man es in kalten Räumen vor jeder Erschütterung geschützt stehen lässt. Wird nun das Gefäss, in welchem solches unter 0° erkaltetes Wasser enthalten ist, angestossen oder das Wasser auf irgend eine andere Weise in Bewegung gesetzt, so bilden sich auf einmal feine Eisblättchen durch die ganze Wassermasse hindurch und die Temperatur derselben steigt augenblicklich auf 0°.

Fig. 85.

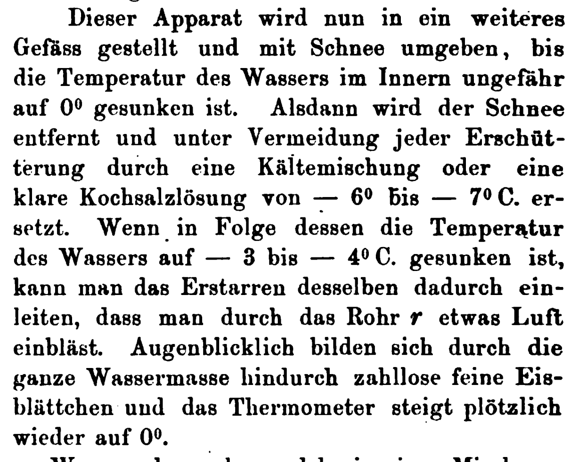
Die Verzögerung des Erstarrens bei einer namhaften Erkaltung unter 0° findet viel leichter statt, wenn das Gefäss verschlossen ist. Man zeigt diese Erscheinung am bequemsten mittelst des Apparates Fig. 85. Das Gefäss eines Quecksilberthermometers befindet sich in der Mitte eines weiteren zum Theil mit Wasser gefüllten Gefässes. Vor dem Zuschmelzen endigte dieses weitere Gefäss bei *a* mit einem feinen offenen Röhrchen, durch welches es vollständig mit Wasser gefüllt wird. Durch Kochen wird ein Theil des Wassers und mit ihm alle im Gefäss noch etwa enthaltene Luft entfernt, so dass nach dem Zuschmelzen bei *a* sich über dem Wasser im Gefäss ein luftleerer Raum befindet.

Das Gefäss des Apparates, Fig. 85, wird nun zunächst in Schnee gesteckt, bis das Thermometer auf 0° gefallen ist; alsdann taucht man es in eine Kältemischung oder noch besser in durch eine Kältemischung auf — 6 bis — 8 Grad erkalteten Weingeist. Allmälig sinkt das Thermometer um einige Grade, um dann plötzlich wieder auf 0° zu steigen, sobald die massenhafte Erstarrung des Wassers im Gefäss eintritt.

Auch durch Aufgiessen von Oel lässt sich das Erstarren des erkältenden Wassers verzögern. Darauf gründet sich eine andere von Hugi herrührende Form des Versuchs, zu deren Ausführung man den Apparat Fig. 86 (a. f. S.), anwendet. Ein Glascylinder ist zum Theil mit Wasser gefüllt und auf dasselbe ist eine 2 bis 4 mm hohe Schicht von Oel gegossen. Der Kork, welcher den Glascylinder oben schliesst, ist mit drei Oeffnungen versehen; in der einen steckt ein Thermometer, dessen Gefäss bis in das Wasser hinabreicht. In der zweiten steckt ein gebogenes Glasrohr *r*, welches im Cylinder ungefähr 2 cm über dem Boden mündet.

Durch die dritte Oeffnung, deren Stelle in unserer Figur durch ein kurzes darin steckendes Glasröhrchen *s* bezeichnet ist, steht die Luft im obern Theil des Cylinders mit der äussern in Verbindung.

Fig. 86.



Dieser Apparat wird nun in ein weiteres Gefäss gestellt und mit Schnee umgeben, bis die Temperatur des Wassers im Innern ungefähr auf 0⁰ gesunken ist. Alsdann wird der Schnee entfernt und unter Vermeidung jeder Erschütterung durch eine Kältemischung oder eine klare Kochsalzlösung von — 6⁰ bis — 7⁰ C. ersetzt. Wenn in Folge dessen die Temperatur des Wassers auf — 3 bis — 4⁰ C. gesunken ist, kann man das Erstarren desselben dadurch einleiten, dass man durch das Rohr *r* etwas Luft einbläst. Augenblicklich bilden sich durch die ganze Wassermasse hindurch zahllose feine Eisblättchen und das Thermometer steigt plötzlich wieder auf 0⁰.

Wasserkugeln, welche in einer Mischung von Mandelöl und Chloroform schweben, welche mit dem Wasser gleiches specifisches Gewicht hat, können, wie Dufour (*Arch. des sciences phys. et nat.*) beobachtet hat, auf — 8 bis — 10⁰, kleinere Kügelchen selbst auf — 20⁰ erkaltet werden, ohne zu erstarren.

In gleicher Weise bleiben nach Dufour's Beobachtungen auch andere Substanzen weit unter ihrem Schmelzpunkt flüssig, wenn sie nicht in Berührung mit festen Körpern sind, sondern in Flüssigkeiten von gleichem specifischen Gewichte schweben. So blieb z. B. eine Kugel geschmolzenen Schwefels von 6 mm Durchmesser, in einer Lösung von Chlorzink schwebend, noch bei einer Temperatur von 50⁰ C. flüssig.

Sehr schön lässt sich die Unterkühlung mit unterschwefligsaurem Natron in folgender von Böttger angegebenen Weise zeigen. Man füllt ein Glaskölbchen, Fig. 87, mit gestossenem krystallisirten unterschwefligsauren Natron. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt das Salz bei einer Temperatur von 48·09⁰ in seinem Krystallwasser.

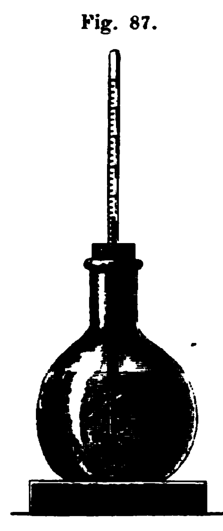
Man verschliesst die Mündung mittelst eines Korkes, durch den ein Thermometer gesteckt ist. Beim langsamen ruhigen Erkalten tritt dann meistens längere Zeit keine Krystallisation ein; dieselbe erfolgt jedoch häufig beim Oeffnen und Schütteln, sicher nach dem Einwerfen eines Stückchens des festen Salzes. Dabei steigt das Thermometer um 18 bis 20 Grad, jedoch nicht über 48·09⁰.

Dasselbe Kölbchen mit unterschwefligsaurem Natron lässt sich immer wieder zu demselben Versuche anwenden; damit dasselbe während des Aufbewahrens nicht in Folge von Temperaturwechsel zersprengt

werde, darf die Salzmasse dasselbe nicht ganz bis zur Hälfte ausfüllen.

Auch essigsaures Natron kann mit bestem Erfolg zu diesem Versuch verwendet werden (Journal f. prakt. Chem. 1867).

Fig. 87.



Eine ganz genügende Erklärung dieses Verhaltens ist noch nicht gegeben; wir werden die einschlägigen Ansichten bei Besprechung des analogen Phänomens der übersättigten Lösungen anführen.

Hier wollen wir nur noch hervorheben, dass auch diese Körper einen constanten, mit dem Schmelzpunkt identischen Erstarrungspunkt haben können, wenn man die Unterkühlung durch die angegebenen Mittel verhindert. Sie verhalten sich dann ebenfalls nach einem der Schemata I bis IV (Fig. 84).

Bei wirklich ausgeführten Schmelz- und Erstarrungsversuchen können, abgesehen von der Schwierigkeit, die Wärme proportional der Zeit zu- und abzuführen, noch zwei weitere Schwierigkeiten den Verlauf des Processes modificiren.

Die erste betrifft die gleichmässige Vertheilung der Temperatur auf alle Theile des Körpers. Leitet derselbe die Wärme schlecht, so kann leicht der bereits geschmolzene Theil eine höhere Temperatur als der noch ungeschmolzene annehmen und ein eingetauchtes Thermometer daher auch eine unrichtige Schmelz- oder Erstarrungstemperatur anzeigen. Ist ferner die geschmolzene Substanz dickflüssig oder unbewegt, so kann trotz eingebrachter bereits erstarrter Theile in dem noch unerstarrten Antheile eine Unterkühlung erhalten bleiben und den Erstarrungspunkt scheinbar herabdrücken. Man hat daher durch rasche Bewegung eine möglichst vollständige Ausgleichung der Temperaturen und eine innige Berührung zwischen den festen und flüssigen Antheilen herbeizuführen. Unter dieser Bedingung und bei aufgehobener Unterkühlung kann man dann die beiden Sätze von der Constanz und von der Identität des Schmelz- und Erstarrungspunktes für alle jene Substanzen als allgemein giltig ansehen, welche nicht etwa in Folge der Erwärmung eine bleibende Zersetzung oder Modification erleiden. Ist jedoch dieses der Fall, so kann trotz aller angegebenen Vorsichtsmaassregeln eine vollständige Symmetrielosigkeit des Schmelz- und Erstarrungsprocesses eintreten, wie dies im

Falle VII (Fig. 84, S. 135) angedeutet ist. Es kann z. B. vorkommen, dass eine Substanz beim Schmelzen einen Schmelzpunkt θ zeigt, dann aber durch den Einfluss dieser höheren Temperatur besonders nach längerer Dauer sich in eine andere Modification der Substanz umwandelt, deren

Erstarrungspunkt viel tiefer, z. B. bei θ' liegt. Beim Abkühlen bleibt ein solcher Körper unter seinem Schmelzpunkt längere Zeit noch flüssig. Oft tritt dann in der niederen Temperatur wieder eine allmälige Rückbildung in die erstere Modification ein, deren Schmelzpunkt dann wieder θ ist. Es kann aber auch umgekehrt der erste Schmelzpunkt niedriger als jener der modificirten Substanz sein (wasserfreie Schwefelsäure). Die Erscheinungen werden dann insbesondere dadurch sehr verwickelt, dass der jeweilige Aggregatzustand nicht allein eine Function der Temperatur, sondern auch der Zeitdauer der einzelnen vorausgegangenen Erwärmungs- oder Abkühlungsphasen ist. Es bedarf daher ein solcher Fall jedesmal einer besondern, oft sehr schwierigen Untersuchung und es lassen sich keine allgemeine Regeln darüber angeben.

Fassen wir das Gesagte zusammen. Wenn wir uns auf reine Substanzen beschränken, wenn wir ferner von dem Falle absehen, dass eine Substanz sich während des Schmelzens in eine andere Modification verwandelt, wenn wir ferner voraussetzen, dass die Unterkühlung durch geeignete Mittel verhindert und die gleichmässige Vertheilung der Temperatur gesichert sei, dann können wir annehmen, dass der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt dieselbe Temperatur seien und dass diese Temperatur während des Schmelzens wenigstens einige Zeit constant bleibe, d. h. wir dürfen dann die oben angeführten beiden Sätze als gültig betrachten.

29 **Bestimmung des Schmelzpunktes (Erstarrungspunktes), Tabelle der Schmelztemperaturen einiger Substanzen. Verhalten der Legirungen.** Will man sehr genaue Bestimmungen ausführen, so muss man über hinreichende Mengen der Substanz verfügen, so dass man das Thermometer mit seinem ganzen Gefässe in dieselbe eintauchen kann. Man erwärmt dann so langsam als möglich und beobachtet jene Temperatur, welche während des Schmelzens ganz oder annähernd constant bleibt. Diese ist dann der Schmelzpunkt. Hierauf lässt man möglichst langsam erkalten, giebt von Zeit zu Zeit eine kleine Menge bereits erstarrter Substanz hinzu und schüttelt vor jeder Ablesung gut durcheinander. Jene Temperatur, die dabei ganz oder am nächsten constant bleibt, ist der Erstarrungspunkt, welcher mit dem Schmelzpunkt übereinstimmen soll. Je nach den Umständen nimmt man aus beiden das Mittel oder man vertraut mehr der letztern Bestimmung.

Hat man nicht so grosse Mengen der Substanz zur Verfügung, so kann man, obwohl viel weniger genau, den Schmelzpunkt in der Weise bestimmen, dass man die Substanz in dünner Schichte auf dem Thermometergefässe selbst befestigt und in ein Luftbad bringt, in welchem die Temperatur sehr allmälig steigt. Die im Moment des Schmelzens abgelesene Temperatur ist (nach Anbringung aller Correctionen des

Thermometers) die Schmelztemperatur. Manchmal lässt sich auf diese Weise dann auch der Erstarrungspunkt messen.

Oder man füllt die Substanz (durch Aufsaugen im geschmolzenen Zustande) in dünne Capillarröhren aus Glas, die man neben dem Gefässe eines Thermometers in einem bewegten Wasser- oder Oelbade befestigt. Oder endlich, man legt die Substanz auf die Oberfläche eines Quecksilberbades, bedeckt sie mit einem Trichter aus dünnem Glase und steigert sehr allmälig die Temperatur des Bades bis zum Schmelzen, in welchem Momente man ein miteingetauchtes Thermometer abliest. Alle sonst beschriebenen Verfahrungsweisen sind nur Modificationen der hier angeführten.

Wir theilen hier eine Tabelle einiger Schmelzpunkte (Erstarrungspunkte) von Grundstoffen und anderen wichtigen Substanzen mit. Für andere Stoffe verweisen wir auf Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, wo bei jedem einzelnen derselben unter den Eigenschaften auch die vorhandenen Schmelzpunktsbestimmungen aufgeführt sind. Die vielen oft sehr bedeutenden Abweichungen erklären sich theils durch Unreinheit der Substanzen, theils durch die im vorigen Paragraphen aufgezählten Umstände, theils, namentlich bei sehr hohen Temperaturen, durch die Schwierigkeit der Messung derselben. Ein beigesetztes (*S*) bedeutet Schmelzpunkt, ein (*E*) Erstarrungspunkt, wo Nichts bemerkt ist, ist anzunehmen, dass beide Punkte übereinstimmen.

Tabelle der Schmelzpunkte.

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Aluminium	+ 1300° C.
Ameisensäurehydrat	0
Ammoniak	— 75
Anilin	— 8
Antimon	425
Bernstein	280
Blei nach Dalton	322
„ „ Rudberg	325 bis 326
„ „ Kupffer	334
„ „ Person (Quecksilberthermometer)	334
„ „ „ (Luftthermometer)	326·2
Brom „ Pierre	— 7·5 bis — 8 (E.)
„ „ Löwig	— 19 (E.)
„ „ Serullas	— 18 bis — 20 (E.)
„ „ Liebig	— 25 (E.)
„ „ Régnault	— 7·32 (S.)
„ „ Quincke	— 21 (S.)
Bronze	900
Butter	31
Cadmium nach Rudberg	320
„ „ Wood	315 bis 316
Chrom	1700
Eis	0
Eisen, graues Gusseisen	1100 bis 1200
„ weisses „	1050 bis 1100
„ Schmiedeeisen	1600
Essigsäure, wasserfreie, nach Rüdorf	16·7
Glas	1000 bis 1400
Gold nach Pouillet	1000
„ „ Daniell	1223
„ „ Becquerel	916
„ „ v. Riemsdyk	1040

Tabelle der Schmelzpunkte.

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Indium nach Odling	176°
Jod „ Stas	113 bis 115
„ „ Régnault	113·6 (E.)
Iridium	2700
Kalium nach Davy und nach Quincke	58
„ „ Bunsen	62·5
Kobalt	1400
Kohlensäure	— 78·2
Kupfer nach Daniell	1398
„ „ v. Riemsdyk	1330
Lithium nach Bunsen	1800
Magnesium nach Ditte gegen	500
Mangan	1600
Messing	1015
Natrium nach Davy, Quincke	90
„ „ Bunsen	95·6°
„ „ Régnault	97·6° (E.)
Nickel	1600
Palladium	1370
Paraffin nach Bunsen	46·3 (E.)
Phosphor nach J. Davy	44·5
„ „ Heinrich	46·25
„ „ Dessain, Person	44·2
„ „ Schrötter	44·3
„ „ Kopp	44
Platin nach Becquerel	1460 bis 1480
„ „ Deville gegen	2000
Quecksilber nach Cavendish	— 39·38
„ „ Hutchins	— 39·44
Rubidium nach Bunsen	38·5
Schellack	93·2

Tabelle der Schmelzpunkte.

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungs-punkt)
Schwefel, rhombischer oder α-Schwefel nach Berzelius	104·5
„ nach Dumas, Hopkins	107
„ „ Dalton	108 bis 109
„ „ Quincke	111
„ „ Marchand und Scheerer	111·75 bis 112
„ „ Frankenheim	112·2
„ „ Brodie	114·5
„ „ Person, Kopp	115
„ „ Régnault	113·6 (E.)
„ „ Marchand	113 (E.)
Schwefel, monoklinischer oder β-Schwefel nach Brodie	120
„ unlöslicher, erhalten durch Erhitzen auf 150 bis 160°, hat einen undeutlichen zweiten Erstarrungspunkt nach Dumas bei	220 bis 250
nach Frankenhein	250 bis 260
Schwefelsäure, wasserfreie	
Modification α — Marignac	15 bis 18 (S.)
Modification α — Schulz-Sellack	16 (E.)
Modification α — R. Weber	14·8
Modification β — Marignac	80 bis 100 (S.)
Modification β — Schulz-Sellack	oberhalb 50 (S.)
Schwefelsäure-Monohydrat nach Pfaundler und Schnegg	6·79
Schwefelsäure-Bihydrat nach Pfaundler und Schnegg	8·81
Schweflige Säure	— 76
Selen wird nach Berzelius weich bei	50
„ „ „ Bettendorff und Wüllner weich bei	40 bis 50
„ schmilzt vollständig nach Sacc zwischen	150 und 250

Tabelle der Schmelzpunkte.

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Silber nach Pouillet	1000
„ „ Daniell	1223
„ „ Becquerel	916
„ „ v. Riemsdyk	1040
Stahl	1300 bis 1400
Stearin	51·25
Stearinsäure	70
Stickoxydul	— 115
Talg	33
Terpentinöl	— 10
Thallium nach Lamy	290
„ „ Crookes	285
Uran	1600
Wachs, deutsches, gelbes	62·5
„ „ weisses	64
„ amerikanisches	77
„ brasilianisches	96
„ chinesisches	38
„ japanisches	42
Wallrath nach Bunsen	47·7 E.
„ „ Hopkins	51
Wismuth	246
Wolfram	1700
Zink nach Daniell	412
„ „ Person (Quecksilberthermometer)	433·3
„ „ „ (Luftthermometer)	415·3
Zinn nach Ermann	222·5
„ „ Crighton	228
„ „ Rudberg	228·5
„ „ Kupffer	230
„ „ Person	232·7

Tabelle der Schmelzpunkte.

Substanz		Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Legirungen.		
Aus zwei Metallen.		
Zinn und Blei nach Prechtl.		
0	1	330
1	1	189
$1\frac{1}{2}$	1	169
2	1	171
3	1	180
4	1	186
5	1	192
6	1	194
1	$1\frac{1}{2}$	211
1	2	227
1	3	250
1	4	259
1	5	267
1	6	270
1	0	230
Aus drei Metallen:		
Legirung von Rose nach W. Spring		90·25
Procente: Wismuth 48·902, Zinn 23·553, Blei 27·545 = 100·000; Formel: $Bi_7\ Sn_6\ Pb_4$		
Legirung von Darcet nach W. Spring		90 bis 95
Procente: Wismuth 49·048, Zinn 21·200, Blei 29·752 = 100·000. Formel: $Bi_{13}\ Sn_{10}\ Pb_8$		

Tabelle der Schmelzpunkte.

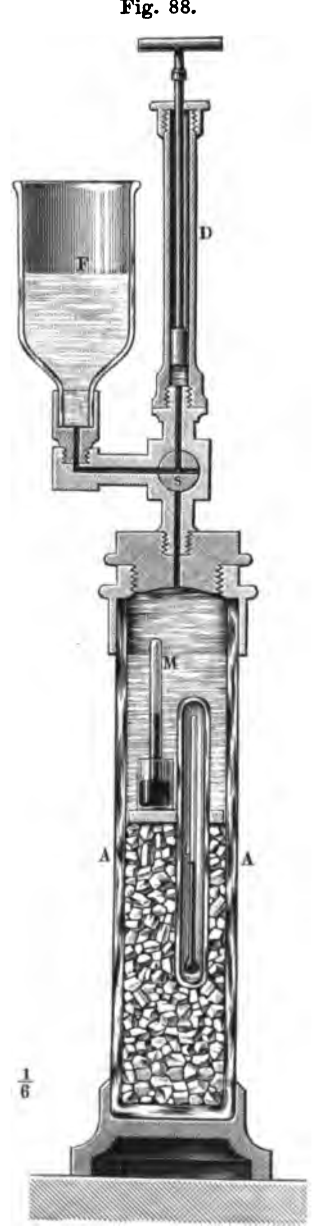
Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Aus vier Metallen:	
Legirung von Wood nach W. Spring	65 bis 70
Procente: Wismuth 55·74, Zinn . . 13·73, Blei . . 13·73, Cadmium 16·80 = 100·00; Formel: $Bi_4\ Pb\ Sn_2\ Cd_2$	
Legirung von Lipowitz nach W. Spring . . .	80 bis 85
Procente: Wismuth 49·98, Zinn . . 12·76, Blei . . 26·88, Cadmium 10·38 = 100·00; Formel: $Bi_{11}\ Pb_6\ Sn_5\ Cd_4$	

Aus den in der mitgetheilten Tabelle enthaltenen Angaben über die Legirungen ersieht man die interessante Thatsache, dass der Schmelzpunkt derselben bedeutend niedriger sein kann, als derjenige der beiden zusammengeschmolzenen Metalle. Es giebt sogar mehrere solcher Legirungen, welche noch unter dem Siedepunkt des Wassers schmelzen, was zu manchen Anwendungen derselben Anlass gegeben hat. Das Schnellloth der Blecharbeiter ist eine Legirung von 2 Theilen Blei mit 1 Theil Zinn, mit welcher man zinnerne Gegenstände löthen kann. Das Loth muss nämlich stets einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als die zu löthenden Metalle.

Rudberg hat 1830 (Pogg. Ann. XVIII) beobachtet, dass hoch erhitzte Legirungen aus Zinn und Blei, Zinn und Zink, Zinn und Wismuth während des Abkühlens bei zwei verschiedenen Temperaturen einen constanten Stand des eingetauchten Thermometers zeigen, jedoch erst bei der unteren dieser Temperaturen erstarren. Er nannte diese beiden Temperaturen „Schmelzpunkte“. Für verschiedene Mischungsverhält-

nisse bleibt der untere Schmelzpunkt immer derselbe, während der obere mit dem Mischungsverhältniss sich ändert und für eine bestimmte Mischung mit dem untern Schmelzpunkt zusammenfällt.

Fig. 88.



E. Wiedemann (Wiedem. Ann. Bd. 3) hat diese Beobachtungen wiederholt und dahin corrigirt, dass bei der oberen Temperaturstelle keine Constanz, sondern nur ein langsameres Sinken des Thermometers stattfinde. Die Temperaturcurve entspricht also im Allgemeinen dem Schema IV der Fig. 84. Diese Erscheinung erklärt sich, wie E. Wiedemann gezeigt hat, dadurch, dass man annimmt, bei der niedrigeren Temperatur schmelze die Legirung vom einfachen Schmelzpunkte und in ihr löse sich das überschüssige Metall und zwar in mit der Temperatur schnell steigender Menge. Dieser Vorgang ähnelt ganz dem beim Erstarren einer Salzlösung, wie wir später sehen werden.

In der citirten Abhandlung theilt E. Wiedemann auch interessante Beobachtungen über die Vorgänge beim Abkühlen der Legirungen von Rose und Lipowitz mit, welche Beispiele für den Fall geben, dass Schmelzen und Erstarren nicht in symmetrischer Weise vor sich gehen, also dem Schema VII des §. 28 entsprechen.

30 **Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck.** Der Schmelzpunkt (und Erstarrungspunkt, den wir von nun an als mit dem Schmelzpunkt zusammenfallend annehmen wollen) ändert sich, wenn der Druck geändert wird, unter dem der schmelzende Körper steht, und zwar gilt dafür folgende Regel: Der Schmelzpunkt wird bei vermehrtem Drucke erhöht bei jenen Substanzen, deren

Volum beim Schmelzen vergrössert wird; dagegen wird der Schmelzpunkt bei vermehrtem Druck erniedrigt, wenn die Substanz beim Schmelzen ihr Volum verkleinert.

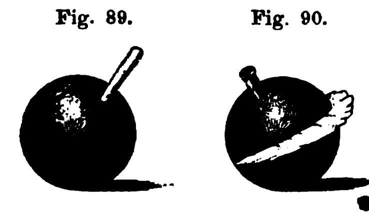
Das wichtigste Beispiel für den letztern Fall ist das Eis, welches bekanntlich specifisch leichter, also voluminöser ist als das Wasser von 0°. In Paragraph 14 haben wir behauptet, dass die Aenderungen des Luftdruckes den Schmelzpunkt des Eises nicht merklich beeinflussen. In der That bedarf es bedeutender Druckdifferenzen, um diesen Einfluss deutlich nachzuweisen und messend zu verfolgen.

Dass eine Druckerhöhung den Schmelzpunkt des Eises erniedrigen müsse, wurde zuerst von James Thomson und dann von R. Clausius (Pogg. Ann. 81) theoretisch nachgewiesen und von William Thomson (Pogg. Ann. 81) durch Versuche bestätigt. Indem wir uns die theoretischen Erörterungen auf später ersparen, wollen wir hier nur die experimentellen Beweise kennen lernen.

W. Thomson bediente sich eines Oersted'schen Compressionsapparates (Band I, S. 138), welcher, wie in Fig. 88 dargestellt ist, zur Hälfte mit Eisstücken, zur Hälfte mit Wasser gefüllt war. Das Eis wurde durch einen Bleiring am Aufsteigen gehindert. Ein sehr emfindliches Aetherthermometer *t*, welches zum Schutze gegen den Druck in eine Glasröhre eingeschlossen war, gestattete die gemeinschaftliche Temperatur von Eis und Wasser zu messen; ein geschlossenes Manometer *M* diente zur Bestimmung des Druckes.

Als der Druck in zwei Versuchen um 8·1 und 16·8 Atmosphären erhöht wurde, sank das Thermometer um 0·059° resp. um 0·129° C. Aus zahlreichen Beobachtungen wurde ermittelt, dass auf eine Druckzunahme von 1 Atmosphäre eine Schmelzpunktserniedrigung um 0·0075° erfolgt.

Es lässt sich daher erwarten, dass das Wasser unter sehr hohem Druck noch bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen flüssig bleiben muss. Dass dies in der That der Fall ist, dafür sprachen schon die Versuche, welche William in Quebeck vor längerer Zeit angestellt hat, um die Kraft zu messen, mit welcher sich das gefrierende Wasser ausdehnt. Er setzte dicke eiserne Bomben, die mittelst eines eingeschlagenen Eisenstempels verschlossen waren, der Kälte aus. Erst bei einer sehr tiefen Temperatur wurde entweder der Stöpsel gewaltsam hinausgetrieben und dann drang ein Eiszapfen aus der Oeffnung hervor, Fig. 89, oder die Bombe wurde gesprengt und dann quoll eine Eisscheibe aus dem Spalte hervor, Fig. 90. Die Form dieser herausgewachsenen Eispartien spricht nun entschieden dafür, dass das Wasser bei sehr tiefer Temperatur noch flüssig blieb und erst in dem Augenblick zu Eis geworden ist, in welchem es Raum gewann.


Fig. 89. Fig. 90.

Mousson endlich hat gezeigt (Pogg. Ann. CV), dass man bei sehr niedriger Temperatur das Eis durch sehr starken Druck flüssig machen kann. Der Apparat, dessen er sich dazu bediente, ist in Fig. 91 im Durchschnitt, in Fig. 92 in kleinerem Maassstab in äusserer Ansicht dargestellt. Durch die Axe eines massiven, unten vierkantigen, oben mit einem Schraubengewinde versehenen Prismas *A* des besten Stahls ist eine cylindrische Höhlung von 7·12 mm Weite gebohrt, welche sich oben von *b* bis *a* schwach conisch erweitert, so dass die Mündung bei *a* 8·61 mm Durchmesser hat. Von oben her ist nun ein ursprünglich etwas conisches und in die Höhlung *b a* passendes Stück reinen Kupfers *g* in die cylindrische Höhlung hinein getrieben, so dass es nach oben hin einen vollkommenen Verschluss der Höhlung bildet. Auf den Kupfercylinder *g* ist ein Stahlstempel *D* von gleichem Durchmesser mit der Höhlung *b c* aufgesetzt, welcher durch Anziehen der Schraubenmutter *E* hinabgedrückt werden kann, so dass er den Kupfercylinder *g* weiter in die Höhlung *b c* hinabtreibt. Unten setzt sich an die cylindrische Höhlung *b c* gleichfalls eine conische, aber sich rascher erweiternde Höhlung an, in welche der Kupferconus *f* passt, der mittelst der Stahlschraube *C* fest in seiner Höhlung eingedrückt werden kann.

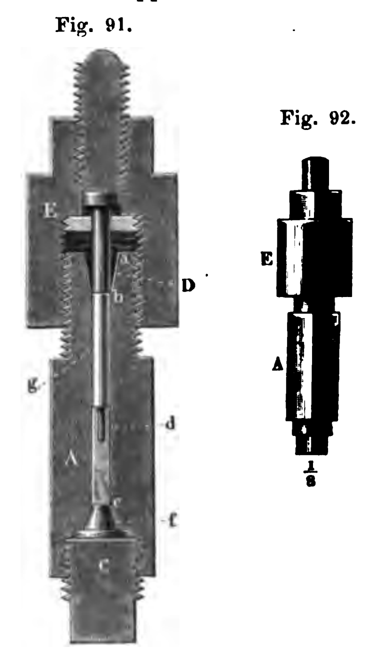


Fig. 91. Fig. 92.

Um den Versuch anzustellen, wird zunächst die Schraube *C* und der Kupferconus *f* entfernt, der ganze Apparat wird umgekehrt, so dass *E* unten, *A* oben ist, und der über *g* noch freie Theil der Höhlung *b c* mit ausgekochtem Wasser gefüllt, in welches man dann den kupfernen Index *d* hinabfallen lässt. Bei unveränderter Stellung, während also *d* auf *g* aufsteht, wird nun der ganze Apparat einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, das Wasser gefriert und hält dadurch den Kupferindex an der Stelle fest, welche er eben einnimmt. Es wurde nun die durch das Gefrieren des Wassers im Grunde des conischen Raumes bei *c* entstandene Eiswarze entfernt, der Kupferkegel *f* eingesetzt und mittelst der Schlussschraube *C* möglichst fest eingetrieben. Nun wurde der ganze Apparat wieder umgekehrt, so dass *E* oben, *C* unten war.

Nachdem er in dieser Stellung in der durch Fig. 93 erläuterten Weise in einem starken, zwischen zwei Bäumen angebrachtem Balken befestigt und ringsum mit Kältemischung umgeben worden war, während

sich also der Index d im Eise dicht unter g befand, wurde die Schraubenmutter E mittelst eines 6 dm langen Hebels allmälig mehr und mehr

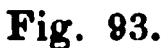


Fig. 93.



angezogen und dadurch g mehr und mehr hinabgedrückt. Blieb das Eis bei der Compression fest, so musste beim Oeffnen der unten liegenden Schraube C nach dem Kupferkegel f erst ein Eiscylinder und dann der Index d erscheinen; war aber durch den Druck Wasser entstanden, so musste sich der Index d an das untere Ende des Hohlraumes nach c begeben, er musste also nach dem Entfernen von f zuerst und dann erst der massive Eiscylinder erscheinen.

Um eine Erwärmung des Apparates durch mechanische Arbeit zu verhindern, wurde das Niederdrücken von g nur sehr langsam ausgeführt, es wurde nämlich die Schraubenmutter E von 5 zu 5 Minuten jedesmal nur um 45° gedreht und damit ungefähr vier Stunden lang fortgefahren.

Als man nach diesem Verfahren die untere Schlussschraube (immer bei voller Kälte) öffnete, trat sofort der Kupferconus f etwas heraus und an seiner Seite bildete sich augenblicklich Eis. Gleich hinter dem Conus f folgte der Index d und erst nach diesem ein dichter Eiscylinder, der sich im Augenblick des Oeffnens gebildet haben musste.

Dadurch war der Beweis geliefert, dass Eis durch hinlänglich starken Druck bei ungefähr — 18° C. in Wasser verwandelt wird. Den Druck, welchem das Eis bei diesem Versuch ausgesetzt war, schätzt Mousson auf ungefähr 13000 Atmosphären.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Eises durch Druck spielt eine wichtige Rolle bei der Erklärung der sogenannten Regelation des Eises, auf welche wir später zurückkommen werden.

Dass bei anderen Substanzen, welche sich beim Erstarren zusammenziehen, der Schmelzpunkt durch Vermehrung des Druckes erhöht werde, haben Bunsen (Pogg. Ann. LXXXI, 1850) und Hopkins (Dingler's polyt. Journal CXXXIV) experimentell nachgewiesen. Bunsen stellte den Versuch in folgender Weise an. Ein sehr dickwandiges, ungefähr 3 dm langes Glasrohr von einer innern Weite von wenigen Millimetern wurde an dem einen Ende zu einer feinen, 50 bis 60 cm langen Haarröhre ausgezogen, welche möglichst genau kalibrirt wurde. Das untere Ende des Glasrohres wurde gleichfalls zu einer, aber nur $3\frac{1}{2}$ cm

langen und etwas weiteren Röhre ausgezogen und umgebogen, wie es Fig. 94 anschaulich macht.

Durch Aufsaugen wurde nun der ganze Apparat vollständig mit Quecksilber gefüllt und alsdann das längere Haarrohr bei *a* zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde durch gelindes Erwärmen bei *b* eine kleine Menge Quecksilber ausgetrieben und dafür, indem man wieder abkühlte, eine kleine Menge der zu prüfenden geschmolzenen Substanz eingesaugt. Darauf wurde nun auch bei *b* der Apparat zugeschmolzen, das längere Haarrohr bei *a* wieder geöffnet und der ganze Apparat ein bis zwei Grad über den Schmelzpunkt der darin enthaltenen Substanz erwärmt, wobei ein Theil des Quecksilbers aus der offenen Spitze bei *a* ausfliesst. Ist endlich nach abermaligem Abkühlen der Stand des Quecksilbers im Capillarrohre bei *c* nebst dem Thermometer- und Barometerstand notirt, so wird die Spitze bei *a* abermals zugeschmolzen und dadurch eine Luftsäule von bekannter Länge abgesperrt.

Fig. 94.

a

c

b

Zwei solcher Apparate von ganz gleicher Form und Füllung, deren einer bei *a* zugeschmolzen ist, während der andere offen bleibt, werden nun sammt einem empfindlichen Thermometer dergestalt auf ein kleines Brett befestigt, dass die beiden mit der zu prüfenden Substanz gefüllten Röhrchen dicht neben der Thermometerkugel stehen. Senkt man diese Vorrichtung nur so weit in Wasser, dessen Temperatur einige Grade über dem Schmelzpunkt der Substanz liegt, dass eben nur die Röhrchen *b* untergetaucht sind, so sieht man, dass bei allmäliger Abkühlung des Wassers die Erstarrung gleichzeitig in beiden Röhrchen erfolgt. Wird aber der Apparat tiefer in das warme Wasser eingetaucht, so erfolgt durch Ausdehnung des Quecksilbers im verschlossenen Instrumente ein Druck, welcher an der Zusammenpressung der Luft im Capillarrohr *cb* leicht gemessen und durch Einsenken und Hervorziehen des Instrumentes aus der Erwärmungsflüssigkeit beliebig gesteigert oder vermindert werden kann. Der Druck in dem offenen Instrumente bleibt dagegen während der ganzen Dauer des Versuchs unverändert. Die Temperaturdifferenz, um welche die Substanz im verschlossenen Instrumente eher erstarrt als im offenen, giebt die Schmelzpunktserhöhung für den beobachteten Druck.

Ein mit Wallrath angestellter Versuch gab folgendes Resultat:

Druck	Erstarrungspunkt
1 Atmosphäre	47·7° C.
96 „	49·7°
156 „	50·9°

Derselbe Versuch mit Paraffin wiederholt gab:

Druck	Erstarrungspunkt
1 Atmosphäre	46·3° C.
85 „	48·9°
100 „	49·9°

Hopkins erhielt nach einer andern Methode folgende Resultate:

Druck	Schmelztemperatur von			
	Wallrath	Wachs	Schwefel	Stearin
1 . . .	51° C.	64·5° C.	107·0° C.	72·5 °C.
519 . . .	60	74·5	135·2	73·6
792 . . .	80·2	80·2	140·5	79·2

Sättigungs- und Gefriertemperaturen der Lösungen. 31 Ausser durch Schmelzen kann ein fester Körper auch dadurch in flüssigen Zustand gelangen, dass er sich mit einer tropfbaren Flüssigkeit, dem Lösungsmittel, zu einer losen flüssigen Verbindung, einer Lösung, vereinigt. Man pflegt im Allgemeinen nur solche Verbindungen Lösungen zu nennen, aus denen man den gelösten Körper durch Verdampfen oder Abkühlen wieder abscheiden kann. Wird z. B. Zink in Schwefelsäure „gelöst", so tritt eine tiefergehende chemische Wirkung ein, es wird Wasserstoff entbunden und das Zink ist nicht mehr als solches abscheidbar, sondern als schwefelsaures Zinkoxyd. Wir sprechen daher richtigerweise nur von einer Zinkvitriollösung, aber nicht von einer Zinklösung. In vielen Fällen lässt sich jedoch gar nicht entscheiden, welche Verbindung in der Lösung als vorhanden angenommen werden soll, da bei verschiedenem Gehalte, sowie bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Körper abgeschieden werden können. Der beim Abkühlen abgeschiedene Körper ist also nicht immer identisch mit demjenigen, welcher gelöst wurde. So z. B. können wir wasserfreies Chlorcalcium, $CaCl_2$, in Wasser lösen und beim Abkühlen wasserhaltiges von der Zusammensetzung $CaCl_2 + 6H_2O$ auskrystallisiren sehen.

Die Lösungstemperatur ist im Gegensatz zur Schmelztemperatur kein bestimmter Temperaturpunkt, jedoch nach unten begränzt durch die Sättigungstemperatur, welche selbst mit dem Gehalte der Lösung an der zu lösenden Substanz veränderlich ist und zwar in der Regel mit dem Gehalte steigt. Eine Lösung, welche über die jeweilige Sättigungstemperatur erhitzt ist, heisst eine ungesättigte, sie wird zu einer gesättigten entweder durch Verdampfen des Lösungsmittels, oder durch Zuführung neuer Mengen des gelösten Körpers, oder durch Abkühlen bis zur Sättigungstemperatur. Beim weitern Abkühlen beginnt entweder sofort die Ausscheidung des gelösten Körpers, oder diese zögert in ähnlicher Weise wie das Erstarren unterkühlter geschmolzener Körper und dann entsteht eine übersättigte Lösung.

Ist jedoch der Gehalt der Lösung unterhalb einer bestimmten Gränze, so wird beim Abkühlen zuerst das Lösungsmittel im festen Zustande (z. B. das Wasser als Eis) abgeschieden, bis bei einer bestimmten Temperatur Alles zu erstarren beginnt. Steht endlich der Gehalt gerade an der erwähnten Gränze, so werden Lösungsmittel und gelöster Körper zugleich und bei constanter Temperatur in constantem Verhältnisse abgeschieden.

Dieser Sachverhalt wird am allerbesten durch eine graphische Darstellung zum Verständniss gebracht. Das Verhalten jeder Lösung ist nämlich durch ein System von zwei (ausnahmsweise mehreren) Curven bestimmt, welche wir die Gefrier- und die Sättigungscurven nennen wollen. Wir erhalten diese Curven, indem wir auf der Abscissenaxe den Gehalt der Lösung, als Ordinaten die Temperaturen auftragen, bei welchen die Lösung beim Abkühlen zu gefrieren oder zu krystallisiren beginnt, vorausgesetzt, dass jede Unterkühlung vermieden wird. Der Gehalt der Lösung kann jedoch auf mehrfache Weise ausgedrückt werden. Man rechnet entweder:

1) nach Procenten auf Hundert, d. h. man giebt die Anzahl Gewichtstheile p' der gelösten Substanz auf 100 Theile (oder auch auf 1 Theil) des Lösungsmittels an, oder
2) nach Procenten in Hundert, d. h. man giebt die Anzahl Gewichtstheile p der gelösten Substanz in 100 Theilen der Lösung an, oder
3) nach stöchiometrischer Methode, indem man die Anzahl Moleküle n des Lösungsmittels angiebt, welche auf 1 Molekül der gelösten Substanz vorhanden sind.

Jede dieser Darstellungsweisen des Gehaltes kann unter Umständen die vortheilhafteste sein; es ist auch immer leicht, die eine aus der andern zu berechnen. Bezeichnen wir nämlich mit M das Molekülgewicht der gelösten Substanz, mit L das des Lösungsmittels (für Wasser $= 18$), so findet man leicht folgende Beziehungen:

$$p' = \frac{100\,p}{100 - p} = \frac{100\,M}{n\,L}$$

$$p = \frac{100\,p'}{100 + p'} = \frac{100\,M}{M + n\,L}$$

$$n = \frac{100\,M}{p'\,L} = \frac{M\,(100 - p)}{p\,L}.$$

Als Beispiel mögen die Gefrier- und Sättigungscurven der Lösung des salpetersauren Ammoniaks in Wasser dienen, welche in den Figuren 95, 96 und 97 nach den Messungen, welche Dr. Tollinger in meinem Laboratorium ausgeführt hat, construirt sind. Betrachten wir in Fig. 95 die beiden Curven, welche sich im Punkte θ durchschneiden.

Der zu θ gehörige Abscissenwerth 76·3 bezeichnet den **Gränzgehalt**, welcher für das **Verhalten** der Lösung beim Abkühlen entscheidend ist.

Fig. 95.

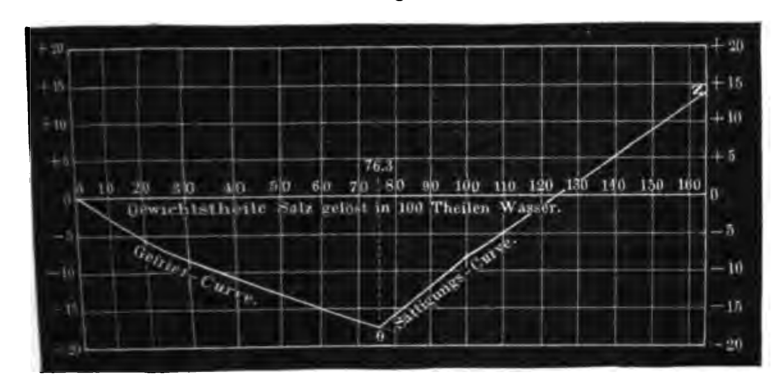


Fig. 96.

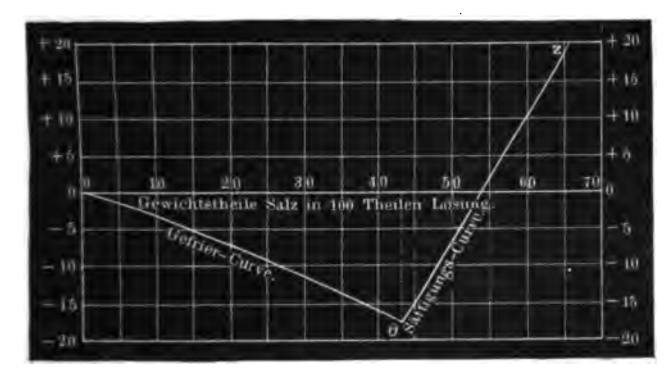
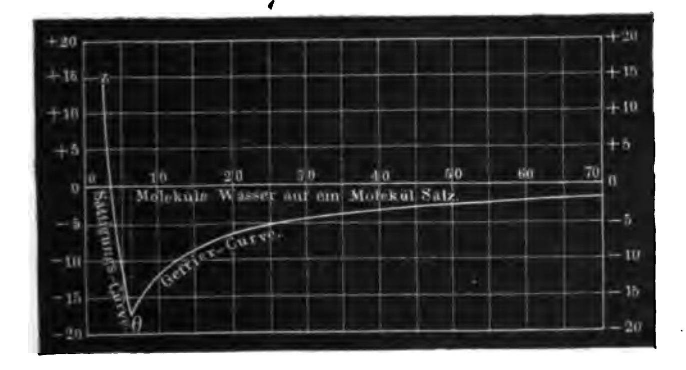


Fig. 97.



Enthält nämlich die Lösung weniger als 76·3 Theile Salz auf 100 Theile Wasser, so scheidet sie beim Abkühlen zunächst Eis aus. Es geschieht dies (falls Unterkühlung vermieden wird) bei jener Temperatur unter Null, welche durch die betreffende Ordinate der Gefriercurve gegeben ist. Da durch die Eisausscheidung der Gehalt der Lösung steigt, so nähert er sich endlich der Gränze 76·3 und ebenso nähert sich gleichzeitig die Gefriertemperatur dem Werthe $\theta = -17{\cdot}5^0$.

Enthält die Lösung mehr als 76·3 Theile Salz auf 100 Theile Wasser, so scheidet sich beim Abkühlen zunächst nur Salz aus. Diese Ausscheidung erfolgt (falls Unterkühlung [Uebersättigung] vermieden wird) bei den durch die Sättigungscurve gegebenen Temperaturen. Da durch die Salzausscheidung der Gehalt sinkt, so sinkt auch die Sättigungstemperatur fortwährend. Endlich erreicht hierdurch der Gehalt die Gränze 76·3 und ebenso die Sättigungstemperatur den Werth $\theta = -17{\cdot}5^0$.

Hätte die Lösung von vornherein den Gränzgehalt 76·3, so würde sie weder Eis noch Salz ausscheiden, bis sie auf $-17{\cdot}5^0$ abgekühlt ist.

Was geschieht nun, wenn man die Abkühlung weiter fortsetzt?

Bei einer Lösung unter 76·3 Gehalt wird, sobald nach vorausgegangener Eisausscheidung der Gränzgehalt 76·3 und die Temperatur $\theta = -17{\cdot}5^0$ erreicht ist, die Ausscheidung von Salz beginnen. Da jedoch hierdurch der Gehalt wieder schwächer wird, so muss also auch wieder Eis abgeschieden werden. Der Gehalt der Lösung kann sich daher nie weit von dem Gränzgehalte entfernen, ebenso muss die Temperatur der Lösung bei θ^0 stehen bleiben und die procentische Zusammensetzung des von nun an abgeschiedenen innigen Gemisches von Eis und Salz muss dieselbe sein, wie die jetzige der Lösung, nämlich 76·3 Theile Salz auf 100 Theile Eis.

Bei einer Lösung über 76·3 Gehalt wird analog zuerst Salzabscheidung erfolgen, bis der Gränzgehalt 76·3 und die Sättigungstemperatur $\theta = -17{\cdot}5^0$ erreicht ist, dann wird, da fortgesetzte Salzausscheidung den Gehalt unter die Gränze 76·3 erniedrigt, Eisausscheidung beginnen. Dieselbe erhebt aber den Gehalt wieder, es muss also von da an zu gleichzeitigem Ausscheiden von Eis und Salz und überhaupt zu denselben Erscheinungen kommen, wie oben.

Bei einer Lösung von genau 76·3 Gehalt wird von vornherein, sobald die Temperatur $-17{\cdot}5^0$ erreicht ist, die gleichzeitige Ausscheidung von Eis und Salz beginnen, und da das ausgeschiedene Gemisch fortwährend dieselbe Zusammensetzung haben muss, wie die Lösung, so erstarrt mithin eine solche Lösung vom Gränzgehalt ebenso bei constanter Temperatur, wie ein geschmolzener Körper.

Dabei wird nur vorausgesetzt, dass die Unterkühlung sowohl für das Eis, als für das Salz (durch anfängliches Einwerfen eines Splitters

von jedem der beiden) vermieden werde, da sich sonst die Curven über die Kreuzungsstelle hinaus fortsetzen könnten.

Eine einfache Ueberlegung lehrt nun auch, was umgekehrt vor sich gehen wird, wenn einer so erstarrten Lösung wieder Wärme zugeführt wird. So lange noch Eis und Salz im festen Zustande vorhanden sind, muss das Gemisch sich bei constanter Temperatur $= \theta$ verflüssigen. Erst von da an, wo nur mehr Eis allein oder nur mehr Salz allein ungelöst vorhanden ist, wird die Temperatur steigen. Ein inniges Gemisch von der Zusammensetzung des Gränzgehaltes wird daher einen constanten Verflüssigungspunkt bei θ^0 zeigen, also den constanten Schmelzpunkt gewöhnlicher fester Körper nachahmen.

Da constanter Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt, sowie constante Zusammensetzung sonst nur Eigenschaften wirklicher chemischer Verbindungen sind, und da ausserdem die so abgeschiedenen Gemische sogar krystallinische Anordnung zeigen, so war es nicht zu verwundern, dass Prof. F. Guthrie, der dieselben zuerst ausführlich untersuchte („Ueber Salzlösungen und gebundenes Wasser“, im Auszuge zusammengestellt in Poggendorff's Beiblättern, Band 1, S. 1), dieselben wirklich für eigenthümliche chemische Verbindungen erklärte und mit dem Namen Kryohydrate belegte. Guthrie hat überdies gezeigt, dass der Verlauf nicht bei allen Lösungen so einfach sich gestaltet, da manchmal bei verschiedenen Temperaturen verschiedene intermediäre Hydrate krystallinisch abgeschieden werden, deren jedes seine eigene Sättigungscurve besitzt.

Die Eigenschaft der „Kryohydrate“, einen constanten Erstarrungs- und Verflüssigungspunkt zu besitzen, kann zur Herstellung constanter tiefer Temperaturen benutzt werden. Wir kommen übrigens gelegentlich der Kältemischungen nochmals auf diesen Gegenstand zu sprechen.

Mit Bezug auf die Gefrierpunktscurve der Fig. 95 müssen wir noch Etwas bemerken. Da dieselbe keine gerade Linie ist, so folgt daraus, dass der Quotient zwischen Gefrierpunktserniedrigung t und Salzgehalt p', also der Werth $\frac{t}{p'}$ kein constanter sei. Rüdorf (Pogg. Ann. 122) und De Coppet (*Ann. Ch. Phys. Serie* 4, *tom.* 23, 25 *et* 26) haben diesen „Erniedrigungscoëfficienten“ für viele Salze untersucht, wobei sich ergeben hat, dass derselbe mit dem Gehalte p' bald zu-, bald abnimmt, manchmal constant bleibt. Es ist nun klar, dass die Form der Gefriercurve sich ändert, wenn man den Gehalt nicht nach dem wasserfreien Salz, sondern auf irgend ein Hydrat desselben berechnet. Beide Autoren haben nun versucht, unter der Annahme, dass bei unveränderter Zusammensetzung des gelösten Körpers der Werth $\frac{t}{p'}$ constant bleibe, jene Zusammensetzungen und Aenderungen der Zusammensetzung des gelösten Körpers zu berechnen, welche die Aenderungen des Werthes $\frac{t}{p'}$,

erklären würden. Wir können auf diesen in die Chemie einschlagenden Gegenstand hier nicht näher eingehen. Man sehe darüber: Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, I. Bd., 1. Abth., S. 456.

Die Fig. 96 unterscheidet sich von Fig. 95 nur durch die Bedeutung der Abscissenwerthe. Sie hat in dem Falle einen Vorzug vor der letztern, wenn es sich um einen Körper handelt, der, wie dies bei krystallwasserhaltigen Salzen der Fall ist, aus dem gelösten Zustand stetig in den geschmolzenen übergehen kann. Z. B. lässt sich eine Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium $Ca Cl_2 + 6 H_2O$ in Wasser ohne Ausscheidung einer Substanz eindampfen, bis nur mehr das geschmolzene Salz $Ca Cl_2 + 6 H_2O$ vorhanden ist. Freilich ist dasselbe nur scheinbar geschmolzen, in Wahrheit ist das „Schmelzen im eigenen Krystallwasser" eine vorausgehende Zersetzung und darauf folgende Lösung des entwässerten Bestandtheiles in dem abgeschiedenen Wasser. Berechnet man aber die „Procente in 100" mit Bezug auf das krystallwasserhaltige Salz, so kann das geschmolzene Salz als eine 100-procentige Lösung angesehen werden. Die Curve θz in Fig. 96 lässt sich dann bis zum Abscissenpunkt 100 fortführen und der Endpunkt der Sättigungscurve ist dann identisch mit dem Schmelzpunkte der Substanz. Bei der Darstellung nach Fig. 95 dagegen fiele dieser Punkt unendlich weit nach rechts.

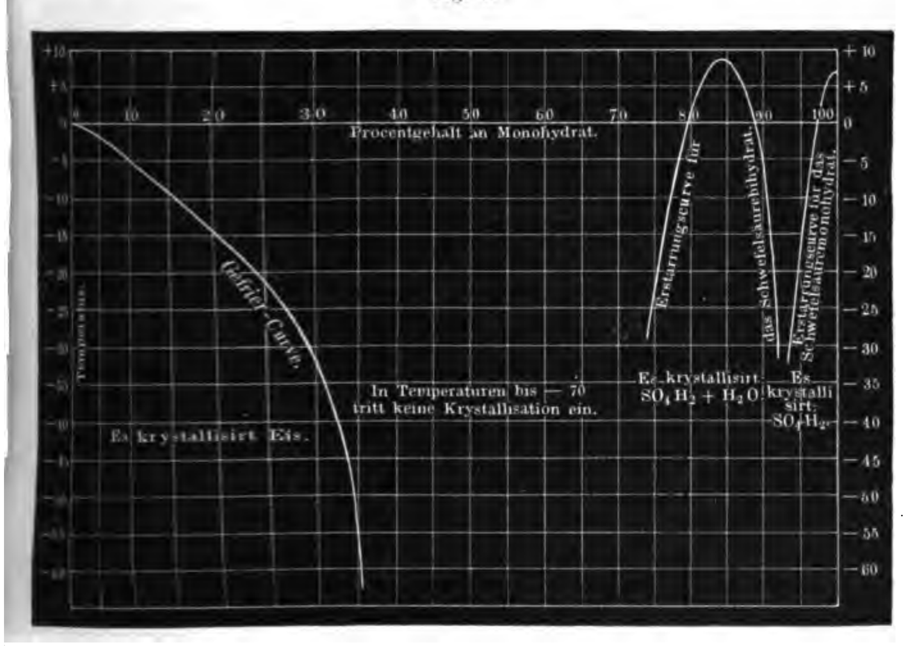
Die Darstellungsweise nach Fig. 97 endlich hat für chemische Betrachtungen den Vorzug, sie lässt z. B. sogleich erkennen, dass das „Kryohydrat" des salpetersauren Ammoniaks 5·82 Moleküle Wasser enthalten würde, woraus schon zu entnehmen ist, dass dasselbe keine chemische Verbindung sei, da einer solchen eine Zusammensetzung nach ganzen Molekülen zukommt. Dagegen hat diese Darstellungsweise den Nachtheil, dass nie die ganze Gefriercurve gezeichnet werden kann, da sie sich unendlich weit nach rechts erstrecken würde.

Die in §. 30 besprochenen Legirungen aus zwei Metallen spielen eine analoge Rolle, wie die Salzlösungen. Das eine Metall übernimmt die Rolle des Eises, das andere die des Salzes, oder wahrscheinlicher, eine chemische Verbindung beider Metalle (entsprechend einem Hydrat des Salzes) tritt an Stelle des Salzes. Hieraus erklären sich dann die von Rudberg und Wiedemann beobachteten Erscheinungen während des Abkühlens.

Um noch ein Beispiel für einen complicirteren Fall anzuführen, ist in Fig. 98 das Verhalten der Schwefelsäure in ihren verschiedenen Concentrationen vom reinen Monohydrat, $S H_2 O_4$, bis zur unendlichen Verdünnung, dem reinen Wasser, dargestellt und zwar nach den Angaben, welche ich in Gemeinschaft mit E. Schnegg publicirt habe (Sitzungsber. der Wien. Akadem. Bd. 71). Die Abscissenwerthe bedeuten Procente an Monohydrat in 100 Theilen der Flüssigkeit. Verdünnte Säure bis zu 36 Proc. giebt beim Erstarren nur Eis. Der Gefrierpunkt sinkt sehr tief, der Durchkreuzungspunkt der Gefriercurve mit der Sättigungscurve wurde

selbst im Kohlensäurebade bei — 70° nicht erreicht. Schwefelsäure mit 36 bis 73 Proc. war gar nicht zum Erstarren zu bringen. Säure zwischen 74 und 93 Proc. scheidet beim Erstarren Schwefelsäurebihydrat

Fig. 98.



aus, eine chemische Verbindung von Monohydrat und Wasser von der Formel $SH_2O_4 + H_2O$. Der Erstarrungspunkt wechselt aber sehr. Er ist + 8·81° für das reine Bihydrat, welches 84·48 Proc. Monohydrat enthält, er sinkt weit unter — 30° bei einer Säure, die sich den Gränzen 74 Proc. und 93 Proc. nähert. Zwischen 94 Proc. und 100 Proc. endlich erhebt sich der Erstarrungspunkt wiederum und erreicht + 6·79° für das reine Monohydrat, während Säure von 98 Proc. erst bei 0°, noch schwächere erst bei viel tieferen Temperaturen erstarrt.

Man ersieht aus diesem Beispiele neuerdings, dass man nicht von Einem Erstarrungspunkte, ja nicht einmal immer von Einer Erstarrungscurve einer Lösung oder einer Mischung sprechen kann, da jede der möglicherweise entstehenden Verbindungen ihre eigene Erstarrungscurve besitzt.

Nun hätten wir noch einige Bemerkungen über die Uebersättigung oder Unterkühlung anzufügen. Die sehr ausgedehnten, aber oft sich widersprechenden Angaben über diese Erscheinung lassen sich etwa in Folgendes zusammenfassen. Die meisten Lösungen, vielleicht alle, lassen sich

übersättigen,. am leichtesten diejenigen der krystallwasserhaltigen Salze. Die Ansicht, dass wasserfrei krystallisirende Salze sich nicht übersättigen lassen, ist, wie ich mich z. B. am Salpeter überzeugt habe, nnrichtig. Die Uebersättigung wird aufgehoben durch genügende Abkühlung, jedoch krystallisirt dann oft ein anderes Hydrat heraus. So giebt z. B. eine Lösung von Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, beim Abkühlen oft Krystalle von $Na_2SO_4 + 7H_2O$ und bleibt daneben dennoch für das erste Salz übersättigt. Die Uebersättigung wird meistens nach kurzer Zeit aufgehoben durch Oeffnen der Gefässe. Jedoch scheint es nicht der Zutritt der Luft, sondern der des Staubes zu sein, in welchem Salzkrystalle enthalten sind. Ebenso scheint Schütteln und Erschütterung nur dann wirksam zu sein, wenn dadurch am obern Theil des Gefässes haftende Salztheilchen mit der Lösung in Berührung gebracht werden. Nur das Kratzen an den Gefässwänden mit harten Körpern scheint wirklich für sich schon wirksam zu sein. Ganz sicher wirkt stets nur Berührung mit einem Krystalle desjenigen Salzes, für welches die Lösung übersättigt ist oder auch eines isomorphen Salzes. Letzterer Umstand erleichtert die Festhaltung der Hypothese, dass der Staub nur wirke, wenn er Krystalle enthalte, auch bei solchen Salzen, die unmöglich in dem Staube der Luft enthalten sein können, wie z. B. zerfliessliche, sehr seltene, oder chemisch unhaltbare Salze. In diesem Falle müssten isomorphe Salze die Rolle übernehmen.

Da aber das Krystallisiren innerhalb längerer Zeiträume auch ganz spontan eintritt, wenn auch keine Krystalle zugeführt werden, so ist diese Hypothese auch nicht hinreichend. Ein Frklärungsversuch, den ich selbst auf Grundlage der Vorstellungen der mechanischen Wärmetheorie angedeutet habe (Wiener Akadem. Ber., Band 73, 1876), kann hier nicht mitgetheilt werden.

Unter allen Umständen befindet sich eine übersättigte Lösung sowie ein überschmolzener Körper in einer Art labilen Gleichgewichtszustandes, welcher durch eine „Auslösung“ in einen stabilen übergeführt wird, indem die Krystallisation eintritt.

32 **Schmelzwärme, Begriff der Wärmemenge, Wärmeeinheit.** Fassen wir nochmals das Verhalten eines Körpers ins Auge, dessen Schmelz- und Erstarrungsprocess nach der in §. 28 charakterisirten idealen Weise verläuft. Die dem festen Körper zugeführte Wärme bringt, nachdem der Schmelzpunkt erreicht ist, keine Temperaturerhöhung hervor, sondern wird zum Schmelzen verbraucht. Es genügt also, um einen Körper zu schmelzen, durchaus nicht, ihn bis zum Schmelzpunkt zu erwärmen, es muss noch überdies Wärme zugeführt werden. Hört während des Schmelzens die Wärmezufuhr auf, so verbleibt der Körper im theilweise geschmolzenen Zustande, wobei dann der ungeschmolzene und der geschmolzene Bruchtheil dieselbe Temperatur, nämlich die des Schmelzpunktes, besitzen.

Erst nachdem so viel Wärme zugeführt worden, dass der ganze Körper geschmolzen wurde, bringt weitere Wärmezufuhr wiederum Temperaturerhöhung hervor. Analog ist der Sachverhalt beim Erstarren. Nachdem durch Wärmeentziehung der geschmolzene Körper bis zum Erstarrungspunkt abgekühlt ist, erstarrt er nicht sofort. Es muss ihm noch eine gewisse Menge Wärme entzogen werden, bis er ganz erstarrt ist. Erst dann bringt weitere Entziehung von Wärme Temperaturerniedrigung hervor. Diejenige Wärme nun, welche zum Schmelzen des Körpers verbraucht und vom Thermometer nicht angezeigt wird, nennt man Schmelzwärme oder auch latente Schmelzwärme; die Wärme, welche beim Erstarren frei wird, Erstarrungswärme.

Schmelzwärme und Erstarrungswärme sind für alle die Körper gleich, bei welchen der Schmelzprocess und der Erstarrungsprocess in symmetrischer Weise (§. 28) vor sich geht. Denken wir uns, dass die Abscissen in der Fig. 84 I direct die zugeführten und abgeführten Wärmemengen vorstellen, so stellt offenbar die Länge BC die Schmelzwärme, die Länge $C'B'$ die Erstarrungswärme vor. In Fig. 84 II sind Schmelz- und Erstarrungswärme nicht scharf begränzt, die Wärmemengen MB und CN werden nur theilweise zum Schmelzen, theilweise noch zur Temperaturerhöhung verwendet. Insofern dem völligen Schmelzen ein Erweichen vorausgeht, kann man dann den ersten Theil der Schmelzwärme auch Erweichungswärme nennen. Nur BC ist reine Schmelzwärme. Aehnlich ist es daselbst mit der Erstarrungswärme. Beim Schema Fig. 84 III wird die Gränze der Schmelzwärme und Erstarrungswärme vollständig maskirt und unbestimmt. In den Fällen Fig. 84 V und VI wird die plötzlich im Moment des Erstarrens frei werdende Schmelzwärme zu einer neuerlichen Temperaturerhöhung verwendet. Im Falle VII endlich ist die Erstarrungswärme verschieden gross von der Schmelzwärme.

Wir werden im Folgenden, wo nicht ausdrücklich etwas Anderes erwähnt wird, stets den idealen Fall, der durch das Schema I dargestellt ist, voraussetzen.

Durch diese Betrachtungen gelangen wir zu einer klaren Vorstellung des Begriffs Wärmemenge. Um zwei Kilogramm Eis zu schmelzen, ist offenbar zweimal so viel Wärme erforderlich, als um ein Kilogramm Eis zu schmelzen. Setzen wir die letztere Wärmemenge gleich Eins, so haben wir ein vorläufiges Maass der Wärmemengen, eine vorläufige Wärmeeinheit gewählt.

In der That wurde nach dieser Wärmeeinheit seinerzeit gerechnet. Später haben jedoch die Physiker eine andere Einheit festgesetzt, welche nicht auf das Schmelzen des Eises, sondern auf die Temperaturerhöhung des Wassers basirt ist.

Als Wärmeeinheit gilt nämlich hiernach jene Wärmemenge, welche 1 Kg Wasser von 0° auf 1° erwärmt. Diese Wärmemenge ist, wie wir später erfahren werden, sehr nahe gleich derjenigen, die hinreicht, von

irgend einer anderen Anfangstemperatur an dieselbe um 1⁰ zu erhöhen; d. h. also, die Temperaturerhöhung des Wassers ist der zugeführten Wärmemenge sehr nahe proportional. Dies lässt sich wohl auch durch einen beiläufigen Versuch in folgender Weise erproben. Man vermische rasch 1 Gewichtstheil Wasser von 80^0 mit 79 Gewichtstheilen Wasser von 0^0. Man wird 80 Gewichtstheile Wasser von 1 Grad erhalten. Man braucht also annähernd gleiche Wärmemengen, um 79 Theile Wasser von 0^0 auf 1^0, wie um 1 Theil Wasser von 1^0 auf 80^0, also um 79 Grade zu erwärmen.

Ein ähnlicher Versuch kann uns nun auch eine angenähert richtige Bestimmung über den Werth der Schmelzwärme des Eises, gemessen nach der gewählten Wärmeeinheit, liefern. Mischen wir nämlich 1 Kg Wasser von 80^0 mit 1 Kg trockenen Schnees von 0^0, so erhalten wir 2 Kg Wasser von 0^0. Um also 1 Kg Schnee (Eis) von 0^0 zu schmelzen, so dass Wasser von 0^0 daraus wird, ist ebenso viel Wärme erforderlich, wie um 1 Kg Wasser von 0^0 auf 80^0 zu erwärmen. Die Schmelzwärme des Eises ist also = 80.

Damit der obige Versuch ein richtiges Resultat liefere, muss er mit einiger Vorsicht angestellt werden; vor allen Dingen muss die Mischung rasch vor sich gehen, und man muss sie an einem Orte vornehmen, an welchem die Temperatur der Luft 0^0 oder doch nur wenig von 0^0 verschieden ist, damit man sicher sein kann, dass nicht Wärme aus der Umgebung eindringt und einen Theil des Schnees schmilzt, oder dass nicht umgekehrt ein Theil der Wärme des Wassers an die kältere Umgebung abgegeben wird. Mit dicken Eisstücken gelingt der Versuch nicht gut, weil sie dem warmen Wasser nicht Berührungspunkte genug bieten, und weil deshalb die Schmelzung des Eises zu langsam vor sich geht, also jedenfalls ein Theil der Wärme des Wassers an die Umgebung verloren wird.

Genauere Methoden und die dabei erhaltenen Zahlenwerthe werden wir in dem nächsten Capitel, welches die Calorimetrie, d. i. die Lehre von der Messung der Wärmemengen, behandeln wird, mittheilen.

Zur vorläufigen Orientirung wollen wir hier schon beispielsweise mittheilen, dass nach Person's Bestimmungen durch Zufuhr Einer Wärmeeinheit geschmolzen werden:

$\frac{1}{79\cdot25}$ Kilogramm Eis, dessen Schmelzwärme demnach gleich ist 79·25
$\frac{1}{5\cdot03}$ „ Phosphor „ „ „ „ „ 5·03
$\frac{1}{9\cdot37}$ „ Schwefel „ „ „ „ „ 9·37
$\frac{1}{14\cdot25}$ „ Zinn „ „ „ „ „ 14·25
$\frac{1}{5\cdot37}$ „ Blei, „ „ „ „ „ 5·37
$\frac{1}{28\cdot13}$ „ Zink „ „ „ „ „ 28·13
$\frac{1}{2\cdot83}$ „ Quecksilber „ „ „ „ „ 2·83

Man sieht aus dieser Tabelle, dass z. B. das Zinn, obwohl es viel leichter, d. h. bei viel tieferer Temperatur zum Schmelzen kommt als das Blei, doch fast dreimal so viel Wärme braucht als dieses.

Der Begriff der Wärmemenge wurde durch Black im Jahre 1763 in die Wissenschaft eingeführt. Wilcke war der erste, der aus der Menge des geschmolzenen Schnees die von sich abkühlenden Körpern abgegebenen Wärmemengen bestimmte, eine Methode, die, wie wir zeigen werden, von Laplace und Lavoisier, sowie jüngst von Bunsen vervollkommnet wurde.

Eine mit der Schmelz- resp. Erstarrungswärme analoge Grösse ist die Lösungs- resp. Krystallisationswärme. Löst man z. B. Salpeter, Salmiak oder salpetersaures Ammoniak in Wasser, so erniedrigt sich die Temperatur. Ein Theil der vorhandenen Wärme wird also zur Verflüssigung bei der Lösung des Salzes verbraucht. Der Vorgang ist jedoch kein ganz einfacher, da chemische Processe daneben einhergehen, welche ebenfalls Wärme verbrauchen oder erzeugen, so dass die Gesammtwirkung negativ oder positiv sein kann, d. h. im Ganzen Wärme verbraucht oder frei gemacht werden kann, so dass Temperatur-Erniedrigung oder -Erhöhung eintritt.

Kältemischungen. Auf der am Schlusse des vorigen Paragraphen erwähnten Lösungswärme beruhen die sogenannten Kältemischungen. Es giebt vier Gruppen derselben: Mischungen von Wasser mit Salzen, von Schnee (Eis) mit Säuren, von Schnee mit Salzen, endlich von Salzen mit Säuren. Bei der ersten Gruppe kommt die Lösungswärme des Salzes im Wasser, bei der zweiten die des Eises in der Säure, bei der dritten die Lösungswärme des Eises und des Salzes in der entstehenden Salzlösung zur Wirkung. Bei der vierten wird meist durch Zersetzung des angewandten Salzes das Krystallwasser verflüssigt. 33

Bei allen Kältemischungen kommen zwei Hauptfragen in Betracht. Die erste richtet sich nach dem erreichbaren Minimum der Temperatur, die zweite nach der absorbirbaren Wärmemenge. Letztere Frage können wir erst im Capitel über Calorimetrie behandeln, die erstere dagegen lässt sich mit Hülfe der in §. 31 mitgetheilten Grundsätze unter einer gewissen Bedingung beantworten.

Nehmen wir als ein Beispiel die Kältemischung aus salpetersaurem Ammoniak und Wasser. Ein Blick auf das Diagramm der Gefrier- und Sättigungscurven dieses Salzes, Seite 155, lässt sogleich ersehen, dass die Temperatur dieser Mischung auf keinen Fall unter — 17·5^0 sinken kann; denn da bei dieser Temperatur selbst jene Lösung von 76·3 Proc. Salzgehalt, welche sich noch am tiefsten abkühlen lässt, unter Ausscheidung von Eis und Salz zu erstarren beginnt, so muss bei dieser Temperatur der Lösungsprocess und damit die Wärmeabsorption (Kälteentwickelung) jedenfalls eine Gränze finden.

Auf diesen Zusammenhang hat zuerst Rüdorf hingewiesen.

Damit ist nun aber nicht erwiesen, dass die Mischung dieses Temperaturminimum immer erreichen müsse, denn das hängt noch davon ab, ob die Wärmeabsorption hinreicht, die Mischung so weit abzukühlen und dies wird wiederum von der Anfangstemperatur der Materialien abhängen. Es kann also auf diese Weise aus der Gefrier- und Sättigungscurve nur eine untere unüberschreitbare Gränze abgeleitet, nicht aber die in einem gegebenen Falle wirklich erreichbare Minimaltemperatur berechnet werden, bevor nicht der ganze Process calorimetrisch untersucht ist. Wohl aber ist es möglich, durch directe Versuche auszumitteln, wie weit sich die Temperatur von irgend einer Anfangstemperatur an erniedrigen lasse. Das vortheilhafteste Mischungsverhältniss wird dabei jenes sein, welches dem Gränzgehalte (§. 31) entspricht. Wir geben hier aus Rüdorf's Versuchen beispielsweise einige Daten, bei welchen stets ein kleiner Ueberschuss von Salz angewendet wurde.

Salz	Löslich in 100 Theilen Wasser	Gemischt mit 100 Theilen Wasser	Die Temperatur sinkt		
			von	bis	um
Alaun	10	14	+ 10·8	+ 9·4	1·4
Kochsalz	35	36	+ 12·6	+ 10·1	2·5
Chlorammonium .	28·2	30	+ 13·3	— 5·1	18·4
Salpeters. Natron	69	75	+ 13·2	— 5·3	18·5
Chlorcalcium, krystallisirt . . .	200	250	+ 10·8	— 12·4	23·2
Salpetersaures Ammoniak . . .	55	60	+ 13·6	— 13·6	27·2
Schwefelcyankalium . . .	130	150	+ 10·8	— 23·7	34·5

Aus der oben citirten Abhandlung des Dr. Tollinger entnehmen wir bezüglich der mittelst salpetersauren Ammoniaks und Wasser erreichbaren Temperaturerniedrigungen auszugsweise folgende Daten:

Gewichtstheil Wasser auf 1 Gewichtstheil Salz	Die Temperatur der Lösung sinkt um	Unüberschreitbares Minimum der Temperatur	
0·75	44·7°	+ 5°	Sättigungs-temperatur der Lösung
0·85	42·2°	0°	
0·90	41·3°	— 2	
0·99	39·3°	— 6	
1·09	37·4°	— 10	
1·20	35·5°	— 14	
1·26	34·6°	— 16	
1·31	33·9°	— 17·5	
1·49	31·5°	— 16	Gefrier-temperatur der Lösung
1·80	28·3°	— 14	
2·76	22·1°	— 10	
5·03	14·0°	— 6	
16·57	5·0°	— 2	

Die Zahlen der zweiten Columne geben die theoretisch abgeleiteten Temperaturerniedrigungen, welche insoweit zu Stande kommen, als nicht die Zahlen der dritten Columne eine Gränze setzen. Auch ist auf die Wärmezuflüsse aus Gefäss und Umgebung bei praktischen Anwendungen Rücksicht zu nehmen.

Wenn man nicht eine möglichst tiefe Temperatur erreichen will, so ist nicht jenes Mischungsverhältniss das günstigste zur Abkühlung, welches dem Minimum der Sättigungstemperatur entspricht, sondern jenes, welches eine Lösung giebt mit einer Sättigungstemperatur gleich der gewünschten Endtemperatur. Will man z. B. mittelst dieser Kältemischung Eis machen, so nimmt man auf 1 Theil Salz nicht 1·31 Theile Wasser, sondern nur etwas mehr als 0·85 Theile. Die Lösung bekommt dann nur etwas unter 0°, absorbirt aber mehr Wärme als jene, welche die tiefsten Temperaturen giebt. Wir kommen übrigens auf die quantitativen Leistungen der Kältemischungen später noch einmal zurück.

Als Beispiel der zweiten Gruppe von Kältemischungen ist die aus Schnee und Schwefelsäure sehr instructiv. Mischt man Wasser mit Schwefelsäure, so entsteht Wärme. Mischt man Schnee mit Schwefelsäure, so wird durch die Verflüssigung des Schnees Wärme absorbirt, durch die Verdünnung der Säure Wärme entwickelt. In einer ausführlichen Untersuchung (Ueber Kältemischungen im Allgemeinen und speciell über jene aus Schnee und Schwefelsäure. Wien. Akadem. Bericht, Band 71, 1875) habe ich gezeigt

1) bei einer Mischung von 1 Gewichtstheil Schwefelsäuremonohydrat mit 2·015 Theilen Schnee heben sich beide Wirkungen gegenseitig auf, es bleibt also keine Temperaturänderung übrig. Bei weniger Schnee entsteht Wärme, bei mehr Schnee Kälte.

2) die vortheilhafteste Concentration der Säure zu Kältemischungen ist jene von 66·19 Proc. an Monohydrat (entsprechend der Formel $SO_4H_2 + 2{\cdot}874\ H_2O$).

3) wenn Säure und Schnee bei 0° gemischt werden, so beträgt die tiefste erreichbare Temperatur — 37°. Dieselbe wird durch Mischen von 1 Theil Säure von 66·19 Proc. mit 1·097 Theilen Schnee erhalten. (In der Praxis erreicht man jedoch statt des berechneten Minimums — 37° in der Regel nur etwa — 33°.)

Bei dieser Kältemischung ist die erreichbare Minimaltemperatur nicht durch die Gefrier- oder Sättigungstemperatur begränzt, da ja, wie man aus dem Diagramm, Seite 159, ersehen kann, Säure zwischen 36 und 73 Proc. überhaupt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Hier ist es vielmehr die Menge der absorbirten Wärme, welche die Gränze bedingt. Daraus folgt, dass man durch eine Wiederholung der Operation auf noch tiefere Temperaturen kommen könne. Mittelst einer ersten Mischung kühlt man nämlich die Materialien für eine zweite Mischung auf eine niedrigere Anfangstemperatur ab, die Mischung die-

ser dient zur Abkühlung der Materialien einer nächsten Mischung u. s. f. Man erreicht so ziemlich tiefe Temperaturen, für welche eine untere Gränze theoretisch nicht angegeben werden kann. In der Praxis verhindern die Wärmezuflüsse während der Operationen die Erreichung tieferer Temperaturen als etwa — 50°.

Nicht uninteressant ist es, dass man auch in Einer Operation sehr tiefe Temperaturen erreichen kann, wenn man die Säure von 66·2 Proc. von oben nach unten durch eine hohe Schneesäule sickern lässt. Die ersten Säuremengen schmelzen einen Theil des Schnees, kühlen ihn dabei ab und werden dabei zu einer solchen Lösung verdünnt, deren Erstarrungstemperatur gleich der erreichten Abkühlungstemperatur ist. Die nachfolgenden Säuremengen finden vorgekühlten Schnee, lösen davon, die Temperatur sinkt noch tiefer, die Säure kann sich daher weniger weit verdünnen, weil der tieferen Gefriertemperatur eine concentrirtere Mischung entspricht. Erst in tieferen Schichten, wo die Temperatur weniger tief, verdünnt sich die Säure weiter und fliesst am Fusse der Schneesäule mit einer Temperatur von etwas unter 0° ab. Auf diese Weise wird die Säure aufs Vollkommenste ausgenutzt und wenn man noch die oben aufzugiessende Säure durch die abfliessende vorkühlt, so kann man bis zu — 60° gelangen.

Auch mit Schnee und Salpetersäure, Schnee und Salzsäure, sind Kältemischungen herzustellen.

Die dritte Gruppe von Kältemischungen umfasst jene aus Schnee und Salzen. Bezüglich der Minimaltemperatur gilt für diese dasselbe, wie für die erste Gruppe. Nach dem im §. 31 über die „Kryohydrate" Mitgetheilten kann man auf diese Weise Kältemischungen mit einer constanten Temperatur gleich der Minimaltemperatur erhalten, welche deshalb besonders bequem sind. Eine vielfach gebrauchte Mischung ist die aus Schnee und Kochsalz, welche eine Temperatur von — 22° erreichen lässt; für tiefere Temperaturen ist die bequemste und wohlfeilste die aus krystallisirtem Chlorcalcium ($CaCl_2 . 6 H_2O$) und Schnee, welche von H. Hammerl in meinem Laboratorium genauer untersucht worden ist. Es hat sich dabei ergeben, dass die vortheilhafteste Mischung jene ist, bei welcher eine Lösung von der stöchiometrischen Zusammensetzung $CaCl_2 . 6 H_2O + 8{\cdot}45 H_2O$ entsteht. Dies entspricht fast genau dem Verhältnisse 10 Theile Salz auf 7 Theile Schnee. Die theoretische Endtemperatur ist — 54·9°, man erreicht in der Praxis leicht — 51°, wenn der Schnee recht trocken und beide Materialien fein zertheilt angewendet werden. Hat man keinen Schnee, so reibt man das Eis am besten an einem Reibeisen, was viel besser geht, als Zerstossen im Mörser. Aus der Lösung wird das Salz wiedergewonnen, indem man es eindampft, bis der Siedepunkt 127° eingetreten ist. Hierauf wird dieselbe unter Umrühren erkaltet, wodurch man ein feines Krystallmehl von der richtigen Zusammensetzung erhält.

Die vierte Gruppe der Kältemischungen endlich umfasst die Mischungen aus Salzen und Säuren. Die gebräuchlichste ist jene aus Glaubersalz und Salzsäure. Ihre Wirksamkeit beruht darauf, dass durch theilweise Zersetzung des Glaubersalzes, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, durch die Salzsäure, HCl, Kochsalz gebildet und Krystallwasser in Freiheit gesetzt wird. Die Verflüssigung desselben führt die Wärmeabsorption herbei. Die schliessliche Wärmewirkung ist daher die resultirende Wirkung mehrerer Processe. Die gewöhnliche Vorschrift lautet, 8 Theile Glaubersalz mit 5 Theilen Salzsäure zu mischen, wodurch die Temperatur von $+ 10^0$ bis $- 17^0$ erniedrigt werden kann. Ausser Glaubersalz wird auch phosphorsaures Natron und statt der Salzsäure auch Salpetersäure angewendet.

Um mittelst einer Kältemischung z. B. aus Wasser und salpetersaurem Ammoniak Eis zu erzeugen, wendet man geeignete Apparate an, welche dazu dienen, äussere Wärmezuflüsse möglichst abzuhalten und durch Vermehrung der Oberfläche der das Wasser enthaltenden Gefässe und Bewegen der letzteren das Gefrieren zu beschleunigen. Ein solcher Apparat ist z. B. der von Grubeaud, welcher in Fig. 99 bis 101

Fig. 99.



Fig. 100.

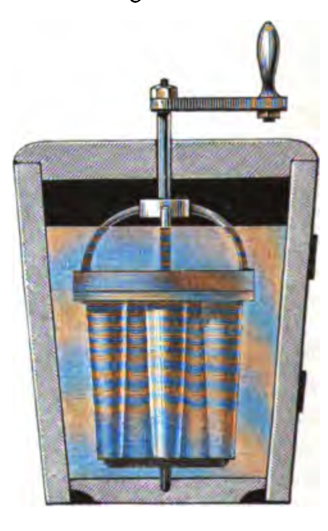
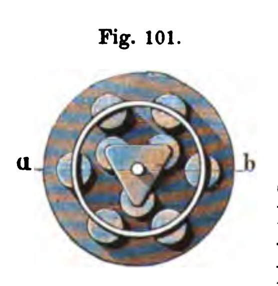


Fig. 101.



dargestellt ist. Das Wasser oder überhaupt die Flüssigkeit, welche man zum Gefrieren bringen will, wird in ein Gefäss gebracht, welches in Fig. 101 im Grundriss und zwar von unten gesehen, Fig. 99 aber im Durchschnitt nach der Linie ab dargestellt ist. Es besteht aus mehreren schwach conischen

Röhren von sehr dünnem Zinn oder von Blech. Diese Röhren münden oben in eine flache cylindrische Kammer, welche mittelst eines aufzuschraubenden Deckels verschlossen wird.

An dem untern Ende dieses Röhrenapparates ist ein kleiner eiserner Zapfen angebracht, welcher in eine Höhlung im Boden eines hölzernen Eimers passt. Ist der Röhrenapparat in den Eimer, Fig. 100, eingesetzt, so schüttet man den Eimer nahe halb voll Wasser und fügt dann krystallisirtes salpetersaures Ammoniak hinzu (auf $\frac{1}{2}$ Kg Wasser $\frac{1}{2}$ Kg des Salzes). Nun wird rasch der Deckel auf den Eimer aufgesetzt, durch dessen Mitte eine auf dem Deckel des Röhrenapparates befestigte eiserne Axe hindurchgeht, auf welcher endlich eine Kurbel angeschraubt wird, mittelst deren der Röhrenapparat in rasche Rotation zu versetzen ist. Die dadurch im Wasser des Eimers hervorgebrachte Bewegung beschleunigt die Auflösung des Salzes, welche eine so bedeutende Wärmebindung zur Folge hat, dass das in den Röhren enthaltene Wasser gefriert.

Durch Eindampfen der Lösung kann man das salpetersaure Ammoniak wieder in krystallisirtem Zustande erhalten und es dann später abermals zur Eisbereitung verwenden.

Die Verdampfung. Wenn man Wasser in einem offenen Gefäss ins Freie setzt, so nimmt seine Menge mehr und mehr ab, und nach kürzerer oder längerer Zeit verschwindet es vollständig, es verdunstet. Das Phänomen der Verdunstung geht rascher vor sich, wenn man eine Schale mit Wasser über Feuer zum Kochen bringt; in kurzer Zeit ist alles Wasser verschwunden. Es hat Gasform angenommen und hat sich in Form von Wasserdampf in der atmosphärischen Luft verbreitet. Die meisten Flüssigkeiten sind dieser Umwandlung fähig, doch giebt es auch solche, welche erst in ihre Bestandtheile zerfallen, bevor sie sich verflüchtigen. Mit dem Namen Dampf bezeichnet man im Allgemeinen eine in gasförmigen Zustand übergegangene Flüssigkeit. 34

Man war lange Zeit der irrigen Meinung, dass die Dämpfe für sich selbst nicht bestehen könnten; man glaubte, sie seien ganz in derselben Weise in der Luft aufgelöst wie die Salze im Wasser; um eine Flüssigkeit gasförmig zu machen, bedürfe es ebenso eines Auflösungsmittels, der Luft, wie ein Lösungsmittel, etwa Wasser, nöthig sei, um die festen Salze flüssig zu machen. Um die Unrichtigkeit dieser Meinung darzuthun und zugleich die wahren Gesetze der Dampfbildung zu studiren, muss man dafür sorgen, dass die Dampfbildung im luftleeren Raume vor sich geht. Dazu eignet sich nun die Torricelli'sche Leere ganz vorzüglich, nicht allein weil man es mit einem vollkommen luftleeren Raume zu thun hat, sondern auch, weil die Depression der beweglichen Quecksilbersäule ein Mittel bietet, die Expansivkraft der Dämpfe zu messen.

Nehmen wir an, man habe in einem weiteren, mit Quecksilber gefüllten Gefässe (Fig. 102) drei Torricelli'sche Röhren neben einander gestellt, so wird in allen das Quecksilber gleich hoch stehen; wenn man aber mit Hülfe einer gekrümmten Pipette etwas Aether in die Röhre b'' bringt, so steigt er alsbald bis zur Torricelli'schen Leere in die Höhe, und augenblicklich sinkt auch der Gipfel der Quecksilbersäule bis s, also ungefähr bis auf die Hälfte der Barometerhöhe. Dem Gewicht der kleinen Aetherschicht, welche jetzt auf dem Quecksilber schwimmt, kann man diese Depression nicht zuschreiben; hat man, wie es nöthig ist, wenn der Versuch entscheidend sein soll, Aether genommen, welcher durch Kochen vollständig von Luft befreit worden ist, so kann man jene Depression auch nicht der aus dem Aether sich entbindenden Luft zuschreiben. Aus dem Aether müssen sich also Dämpfe entwickelt haben, welche, wie die Gase, eine Spannung haben; denn diese Aetherdämpfe wirken ähnlich, als ob man eine kleine Portion Luft in die leere Kammer hätte aufsteigen lassen.

Fig. 102.



Die Grösse der Depression giebt zugleich ein Maass für die Spannkraft der Aetherdämpfe. Nehmen wir an, die durch die Aetherdämpfe deprimirte Quecksilberkuppe s stehe um 390 mm tiefer als die Kuppe c des andern Barometers, über welcher sich noch ein vollkommenes Vacuum befindet, so ist klar, dass die Aetherdämpfe auf die Kuppe s gerade so stark drücken, als eine Quecksilbersäule von 390 mm Höhe. Die Depression von 390 mm ist also wirklich das Maass für die Spannkraft des Aetherdampfes.

Hätte man in das mittlere Barometerrohr b' anstatt Aether eine weniger leicht verdampfende Flüssigkeit, etwa Wasser, gebracht, so würde eine weit geringere Depression erfolgt sein als beim Aether, denn bei einer mittleren Lufttemperatur beträgt die Depression nur ungefähr 15 mm; es folgt daraus, dass unter diesen Umständen der Wasserdampf nur eine Spannkraft hat, welche einer Quecksilbersäule von 15 mm das Gleichgewicht hält.

Die so gemessene Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit bleibt so lange dieselbe, so lange die Temperatur dieselbe bleibt und so lange noch von der verdampfenden Flüssigkeit ein Rest im Raume vorhanden ist. Vergrössert man das Dampfvolum, so verdampft neuerdings so viel von der Flüssigkeit, bis der Druck wiederum gleich dem frühern geworden. Ist endlich der letzte Antheil der Flüssigkeit in Dampf verwandelt und man setzt dann die Volumsvergrösserung noch weiter fort, so ändert sich das Verhalten. Die Spannkraft nimmt nun ab und zwar

(nahe) in demselben Verhältnisse, in welchem das Volum zunimmt, d. h. der Dampf gehorcht (wenigstens annähernd) dem Mariotte'schen Gesetze wie die Luft oder ein anderes Gas.

Geht man nun wieder rückwärts, verkleinert das Volum, indem man den gasförmig gewordenen Dampf comprimirt, so steigt anfangs der Druck nahe im selben Verhältniss, nach welchem das Volum abnimmt. Dann aber kommt ein Moment, wo bei fortgesetzter Volumverkleinerung der Druck nicht mehr steigt, sondern einen constanten grössten Werth beibehält, welchen man das Maximum der Spannkraft nennt; zugleich beginnt der Körper wieder tropfbar flüssig zu werden. Damit die Erscheinung so verlaufe, darf jedoch die Temperatur nicht über eine gewisse Höhe betragen und muss während des Versuches constant erhalten werden.

Unterschied zwischen Dampf und Gas. Unter den bekannten Gasen war es schon seit längerer Zeit gelungen, solche zu finden, welche durch starken Druck bei niederen Temperaturen in flüssigen Zustand übergingen, z. B. Kohlensäuregas, Stickoxydulgas, Ammoniakgas, schweflige Säure u. a. m. Man war demnach berechtigt, diesen Gasen auch den Namen Dampf zu geben, da sie durch Verdampfung einer Flüssigkeit erhalten werden konnten. Der Analogie gemäss musste man ferner vermuthen, dass die übrigen Gase, mit welchen die Condensation zur Flüssigkeit nicht gelingen wollte und die man deshalb die „permanenten" nannte, doch auch noch condensirbar sein würden, falls man über genügend grosse Drucke und genügend niedrige Temperaturen verfügen könnte. Diese permanenten Gase waren Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd, wozu als Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff noch die gewöhnliche Luft zu reihen war. 35

Am Schlusse des Jahres 1877 gelang es nun aber gleichzeitig zwei Physikern, L. Cailletet in Paris und R. Pictet in Genf, zuerst das Stickoxyd, dann das Kohlenoxyd, den Sauerstoff, den Stickstoff und die Luft, endlich zu Anfang des Jahres 1878 sogar den Wasserstoff zu condensiren. Die Einzelheiten dieser epochemachenden Experimente werden wir später kennen lernen. Hier wollen wir nur hervorheben, dass jetzt kein wesentlicher Unterschied mehr zwischen Dämpfen und Gasen besteht. Für jedes Gas giebt es nämlich eine Temperaturgränze, unterhalb welcher es durch starken Druck verflüssigt werden kann, also kann auch jedes Gas als Dampf einer solchen Flüssigkeit angesehen werden. Wenn man trotzdem noch die beiden Bezeichnungen auseinanderhalten will, so ist dies nach folgenden Gesichtspunkten möglich. Einmal könnte man in herkömmlicher Weise die elastisch flüssigen Körper in schwer condensirbare und leicht condensirbare eintheilen und die ersteren als Gase, letztere als Dämpfe bezeichnen. Eine bestimmte Gränze würde der Normalzustand bilden können. Alle elastischen Flüssigkeiten also, welche bei 0° und 760 mm Druck noch

nicht condensirt werden, würden dann als Gase zu bezeichnen sein, dagegen alle jene, welche im Normalzustande nicht mehr elastisch flüssig zu erhalten sind, als Dämpfe gelten. Oder man behält den Namen Dampf für den gesättigten Dampf bei und nennt die überhitzten Dämpfe Gase.

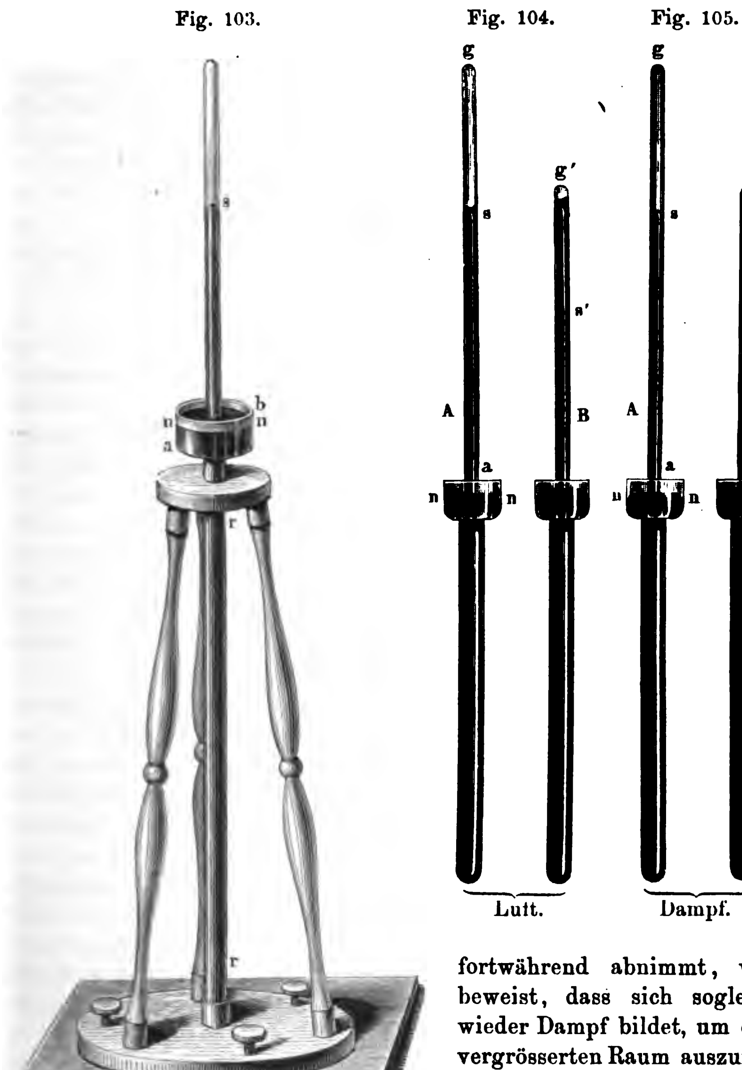
Ein noch zweckmässigerer Vorschlag zur Unterscheidung von Gas und Dampf gründet sich auf die Entdeckung der „kritischen Temperatur“ von Andrews, worüber wir später eingehende Mittheilung machen wollen. Inzwischen werden wir die bisher gebräuchliche Bezeichnung beibehalten.

Um den Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen durch den Versuch nachzuweisen, bedient man sich am zweckmässigsten des schon im ersten Bande Seite 203 beschriebenen Apparates, Fig. 103; nur bringt man nicht Luft in die Barometerröhre, sondern etwas Aether. Man füllt zu diesem Zwecke die Torricelli'sche Röhre sehr sorgfältig mit Quecksilber, so dass alle Luft möglichst entfernt ist, was man am vollständigsten durch Auskochen erreicht. Ist die Röhre so bis auf 1 oder 2 cm mit Quecksilber gefüllt, so giesst man diesen Raum noch voll Aether, welcher durch vorheriges Auskochen luftfrei gemacht sein muss, kehrt die Röhre um und taucht sie in das Quecksilbergefäss $b\,a$. Der Aether steigt in die Höhe, ein Theil bleibt flüssig, ein anderer verdampft im leeren Raume und bewirkt die Depression der Quecksilbersäule, wie dies durch Fig. 104 A angedeutet ist. Die Säule ns habe z. B. nur noch eine Höhe von 400 mm, während sie 760 mm hoch sein würde, wenn oben ein Vacuum wäre; es ist demnach die Spannkraft des Aetherdampfes gleich 360 mm. Wenn man nun die Torricelli'sche Röhre tiefer in das mit Quecksilber gefüllte Gefäss hinabdrückt, um dadurch den mit Aetherdampf gefüllten Raum zu verkleinern, wie dies durch Fig. 104 B angedeutet ist, so beobachtet man, dass die Höhe der Quecksilbersäule ns, dass also auch die Spannkraft des Aetherdampfes ganz unverändert bleibt, während eine Depression der Quecksilbersäule erfolgt sein würde, wie Fig. 105 angedeutet ist, wenn sich Luft über dem Quecksilber im Barometerrohre befunden hätte. Der Aetherdampf verhält sich also anders als die Luft; das Volumen des Aetherdampfes wird vermindert, ohne dass seine Elasticität zunimmt. Je mehr man aber niederdrückt, desto mehr nimmt die Menge des flüssigen Aethers zu, die Verkleinerung des mit Aetherdämpfen erfüllten Raumes bewirkt also, dass sich ein Theil der Dämpfe wieder zu flüssigem Aether condensirt, während die übrigen Dämpfe ihre Spannkraft nicht ändern. Wenn man also den mit Aetherdampf gefüllten Raum sg auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ etc. comprimirt, so wird auch $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$ etc. des Dampfes condensirt. Fährt man fort, das Rohr niederzudrücken, so müsste man bald zu einem Punkte gelangen, wo aller Dampf verdichtet ist, so dass sich nur noch flüssiger Aether über der Quecksilbersäule befindet, wenn nicht der Aether immer etwas absorbirte Luft enthielte, welche sehr schwer vollständig zu ent-

fernen ist und welche den eben besprochenen Versuch immer etwas ungenau macht.

Hebt man die Röhre wieder, so behält die Quecksilbersäule immer noch dieselbe Höhe *ns*, Fig. 103, während die flüssige Aetherschicht

Fig. 103. Fig. 104. Fig. 105.



fortwährend abnimmt, was beweist, dass sich sogleich wieder Dampf bildet, um den vergrösserten Raum auszufüllen und in demselben das Maximum der Spannkraft zu erreichen.

In einem gegebenen Raum kann sich also nur eine begränzte (von der Temperatur abhängige) Menge Dampf bilden. Bringt man in einen

gegebenen leeren Raum so viel von irgend einer Flüssigkeit, dass nur ein Theil derselben verdampfen kann, so erreichen die gebildeten Dämpfe alsbald das (der Temperatur des Raumes entsprechende) Maximum der Spannkraft. Solche Dämpfe, welche das Maximum der Spannkraft erreicht haben, nennt man gesättigte Dämpfe.

Wenn ein mit gesättigtem Dampf gefüllter Raum durch Absperrung an der Berührung mit der Flüssigkeit gehindert und alsdann vergrössert wird, so füllen die Dämpfe auch den vergrösserten Raum vollständig aus; der Dampf ist aber jetzt nicht mehr gesättigt, er hat nicht mehr das Maximum der Spannkraft und verhält sich einer Compression gegenüber nach dem Gesetze von Mariotte, bis durch die Compression der Sättigungspunkt wieder erreicht ist.

Einen solchen nicht gesättigten Dampf nennt man auch einen überhitzten Dampf.

Ein Beispiel mag dies näher erläutern.

Ein hohler Cylinder von 1 qdm Querschnitt sei durch ein Rohr, Fig. 106, mit einem Dampfkessel in Verbindung, dessen Wasser auf 100° erwärmt ist, während der Cylinder selbst sich in einer gleichfalls auf 100° erwärmten Umgebung befindet. Wird nun ein Kolben, welcher ursprünglich auf dem Boden des Cylinders aufsass, 1 dm hoch in die Höhe gezogen, so wird der unter dem Kolben frei gewordene Raum von 1 cbdm Inhalt sich nun mit (gesättigtem) Wasserdampf von 100° und 1 Atmosphäre Spannkraft füllen, und zwar beträgt das Gewicht des in den Cylinder übergetretenen Wasserdampfes gerade 0·6 g.

Fig. 106.



Wird nun durch die Schliessung des Hahnes *h* die Communication des Cylinders mit dem Dampfkessel abgesperrt und der Kolben noch weiter in die Höhe gezogen, so werden die 0·6 g Wasserdampf auch den vergrösserten Raum vollständig ausfüllen, aber nun ist der Wasserdampf nicht mehr gesättigt, er ist ungesättigter oder überhitzter Wasserdampf geworden. Hätte man z. B. den Kolben bis zu einer Höhe von 4 dm über den Boden aufgezogen, so würden die 0·6 g Wasserdampf sich in dem Raume von 4 cbdm verbreiten, jedes Cubikdecimeter würde also nur 0·15 g Wassergas enthalten, dessen Spannkraft nur noch $\frac{1}{4}$ Atmosphäre ist.

Wird der Kolben wieder niedergedrückt, so befolgt nun der überhitzte Dampf das Mariotte'sche Gesetz, er wird dichter, während seine Spannkraft zunimmt, bis der Kolben wieder die zuerst besprochene Stellung einnimmt und das Volumen des Cylinders unter ihm auf 1 cbdm reducirt

ist. Jetzt ist der Dampf wieder gesättigter Dampf geworden und durch ferneres Niederdrücken des Kolbens kann seine Spannkraft nicht weiter vermehrt werden. Wird z. B. der Kolben so weit niedergedrückt, dass er sich noch $\frac{1}{2}$ dm über dem Boden befindet, so werden in dem auf $\frac{1}{2}$ cbdm verkleinerten Raum nur noch 0·3 g Wasserdampf von 1 Atmosphäre Spannkraft enthalten sein, während die übrigen 0·3 g Wasserdampf wieder zu flüssigem Wasser condensirt wurden.

Wir haben oben angenommen, dass die Temperatur des Wassers im Kessel 100⁰ betrage und dass auch der Cylinder und seine Umgebung auf 100⁰ erwärmt sei. Für eine höhere Temperatur würde jedes Cubikdecimeter mehr, für eine niedrigere würde es weniger als 0·6 g Wasserdampf aufnehmen können, für jede Temperatur giebt es aber eine Gränze, über welche hinaus die Spannkraft und Dichtigkeit des Dampfes nicht wachsen kann.

Messung der Spannkraft der Dämpfe nach der statischen Methode. 36 Es giebt zwei verschiedene Methoden, um die Spannkraft der Dämpfe zu messen, die statische und die dynamische Methode.

Die statische Methode beruht darauf, dass man die Höhe einer Quecksilbersäule bestimmt, welche der Spannkraft bei verschiedenen Temperaturen das Gleichgewicht hält; die später zu beschreibende dynamische Methode beruht darauf, dass man die Temperatur ermittelt, bei welcher die Spannkraft einen bestimmten Druck eben zu überwinden vermag, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit siedet, daher auch der Name Siedepunktsmethode.

Die statische Methode erfordert meistens verschiedene Versuchsanordnungen, je nachdem die zu messende Spannkraft kleiner oder grösser als der Atmosphärendruck ist und je nachdem die anzuwendenden Temperaturen hohe oder niedere sind. Die Figuren 107 bis 114 (a. f. S.) geben eine Uebersicht der Versuchsanordnungen, doch sind dieselben nur als Schemata, nicht als getreue Abbildungen zu betrachten.

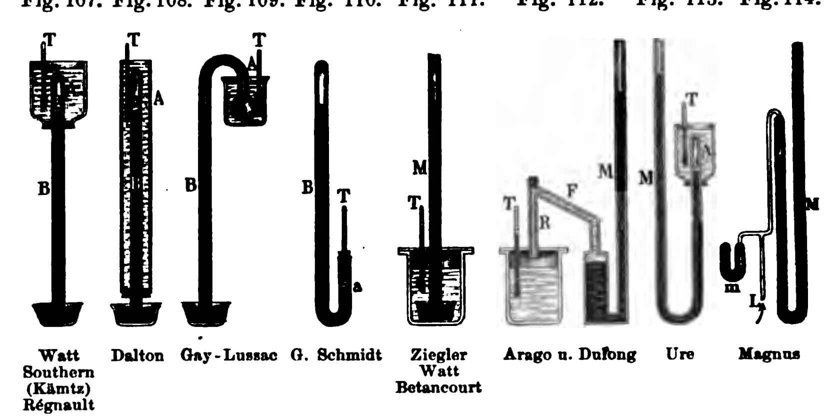
Fig. 107 stimmt mit dem Seite 170 beschriebenen Verfahren beim Fundamentalversuch wesentlich überein. Es ist ein Barometer B, in dessen Torricelli'schen Raum bei a eine kleine Menge der Flüssigkeit gebracht wurde. Handelt es sich nur um Bestimmungen bei der Umgebungstemperatur, so ist weiter nichts nöthig als ein in der Nähe aufgehängtes Thermometer und ein Normalbarometer. Für andere Temperaturen benöthigt man ein Bad A, das den Dampfraum umhüllt.

Fig. 108 unterscheidet sich nur dadurch, dass das Bad die ganze Barometerröhre bis ans untere Ende umhüllt, bei Fig. 109 dagegen ist die Torricelli'sche Röhre umgebogen und in eine Kugel endigend, welche in das Bad taucht, eine Anordnung, welche nur für Temperaturen unter der Umgebungstemperatur anzuwenden ist. Diese drei Anordnungen haben das Gemeinsame, dass der Spannkraft der Dämpfe durch die

Differenz zwischen Luftdruck und Quecksilberdruck das Gleichgewicht gehalten wird.

Wesentlich davon verschieden ist die Anordnung Fig. 110. Der kürzere Schenkel des Barometers ist verschlossen und luftleer, enthält aber

Fig. 107. Fig. 108. Fig. 109. Fig. 110. Fig. 111. Fig. 112. Fig. 113. Fig. 114.



Watt Southern (Kämtz) Régnault | Dalton | Gay-Lussac | G. Schmidt | Ziegler Watt Betancourt | Arago u. Dulong | Ure | Magnus

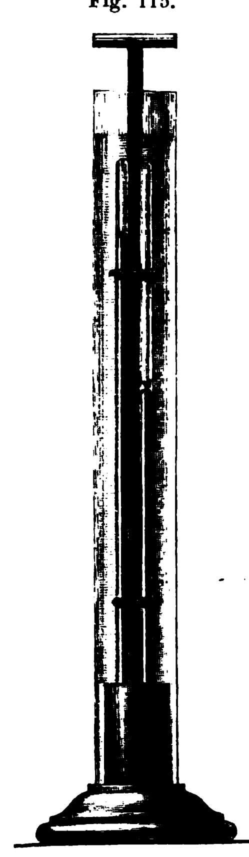
eine kleine Menge der Flüssigkeit und ein Thermometer. Hier ist der Luftdruck ganz ausser Mitwirkung und ein eigentliches Barometer daneben unnöthig, der Spannkraft wird direct durch eine Quecksilbersäule das Gleichgewicht gehalten, deren Höhe die zu messende Grösse ist.

Nun kommt eine Gruppe von Apparaten, Figg. 111 bis 114, an die Reihe, welche als gemeinschaftlichen Bestandtheil ein Manometer enthalten. Fig. 111 stellt einen Dampfkessel dar, durch dessen Deckel eine beiderseits offene Glasröhre gesteckt ist, welche unten in ein Gefäss mit Quecksilber taucht.

Nach demselben Princip ist Fig. 112 construirt, nur dass — nicht zum Vortheile der Methode — die Uebertragung des Druckes durch die Röhre *R* und die Flüssigkeit enthaltende Röhre *F* stattfindet, deren niedrigere Temperatur Fehler veranlasst. Bei diesen beiden Anordnungen hält die Spannkraft der Summe von Quecksilberdruck und Luftdruck das Gleichgewicht. Sie eignen sich daher nur für Spannungen über dem Atmosphärendruck. Bei den zwei letzten Anordnungen, Fig. 113 u. 114, ist das Manometer zweischenklig, was den Vortheil bietet, dass Spannungen sowohl unter als über Atmosphärendruck gemessen werden können. Fig. 113 ist von selbst verständlich; der Apparat Fig. 114 besteht zunächst aus einem kleinen doppelschenkligen Manometer *m*, das einerseits geschlossen, andererseits mit dem offenen Manometer *M* in Verbindung ist. In die Verbindungsröhre mündet eine Seitenleitung *L*, welche gestattet, Luft auszupumpen. Hierdurch wird ein der Spannkraft von *a* nahe gleicher Gegendruck erzielt, dieselbe wird also durch die Quecksilbersäulen der beiden Manometer und des Barometers gemessen.

Alle diese Methoden wurden für den Wasserdampf in Anwendung gebracht. Die ältesten Versuche, wie z. B. die von Ziegler 1759 beschriebenen, geschahen mittelst eines der Fig. 111 ähnlichen Apparates. Auch Betancourt (1792) und Watt (1814) verfuhren auf diese Weise. Der letztere wandte aber auch zuerst den Apparat Fig. 107 an. Sowohl seine Versuche als jene Southern's gaben aber keine genauen Resultate, wohl deshalb, weil nicht immer der ganze Dampfraum die gemessene Temperatur besass. J. Schmidt erfand die Methode mittelst des Apparates Fig. 110, erhielt aber trotz des im Wesentlichen einwurffreien Verfahrens ebenfalls keine genauen Resultate. Man kann zu Vorlesungsversuchen dieses Verfahren auch dahin modificiren, dass man statt mittelst des Korkes die Röhre zu verschliessen, diese in eine Spitze auszieht und nachdem das eingeführte Wasser zum Sieden erhitzt war und dadurch alle Luft ausgetrieben wurde, die Spitze zuschmilzt. Man senkt dann den Apparat mit dem kürzeren Schenkel in ein Bad, dessen Temperatur man bestimmt und misst die Quecksilberhöhe.


Fig. 115.



Dalton vermied bei seinen 1805 angestellten Versuchen die Fehler Watt's und Southern's, indem er das Bad, wie in Fig. 108, über das ganze Barometerrohr reichen liess. Um recht genaue Resultate zu erhalten, versenkt man am besten auch das Barometer mit in dasselbe Bad, Fig. 115, so zwar, dass das untere Niveau für beide Quecksilbersäulen gemeinsam ist. Die Differenz der Quecksilbersäulen, reducirt auf 0°, giebt die Spannkraft.

Dalton's Messungen waren aber auch nicht genau genug, da es schwierig ist, die Temperatur des Bades längs einer ganzen Barometerröhre gleich und constant zu erhalten.

Ure benutzte 1818 zuerst das Verfahren nach Fig. 113 und konnte so bis 140° die Spannkräfte messen. Da bei diesem Verfahren das Dampfvolum klein bleibt, ist es auch leicht, dessen Temperatur zu reguliren. Fig. 116 zeigt einen ähnlichen Apparat ohne Thermometer.

Um die Röhre vor dem Zerbrechen zu schützen und zugleich die Höhe der gehobenen Quecksilbersäule messen zu können, ist der Apparat Fig. 116 (a. f. S.) auf einem getheilten Brett zu befestigen. Wenn die

offene Röhre lang genug ist, kann man mit dieser Vorrichtung die Tension der Wasserdämpfe bis zu 3 bis 4 Atmosphären messen.



Fig. 116. Fig. 117.

Statt eines sehr langen Rohres kann man auch ein kürzeres anwenden, welches mit Luft gefüllt und oben verschlossen ist, Fig. 117. Dieser Apparat wird in folgender Weise hergestellt. Das Gefäss sowohl als auch das etwas über 1 m lange Rohr sind oben ursprünglich in feine Spitzen ausgezogen, durch welche ihr Inneres mit der äusseren Luft communicirt. Wird Quecksilber eingegossen, so stellt es sich gleich hoch im Gefäss und im Rohr. Auf das Quecksilber im Gefäss wird nun Wasser eingefüllt und dieses so lange im Kochen erhalten, bis man überzeugt sein kann, dass alle Luft aus dem Gefäss ausgetrieben ist. Ist dies erreicht, so werden gleichzeitig die Spitzen des Gefässes und des Rohres zugeschmolzen, so dass sich über dem Quecksilber im Gefässe nur Wasserdämpfe, über dem Quecksilber im Rohre aber Luft von der Dichtigkeit der Atmosphäre befindet.

Wird nun das Gefäss über 100° erwärmt, so werden die gebildeten Wasserdämpfe das Quecksilber im Rohre in die Höhe treiben, wodurch die Luft in demselben comprimirt ist. Die Spannkraft der Dämpfe ist dann gleich dem Druck, welchen die comprimirte Luft im Rohre auf den Gipfel der gehobenen Quecksilbersäule ausübt, mehr dem Druck der Quecksilbersäule im Rohr.

Es stehe z. B. für einen bestimmten Erwärmungsgrad des Gefässes der Gipfel der Quecksilbersäule im Rohr um 63 cm über dem Niveau des Quecksilbers im Gefäss und es sei dadurch die Luft im Rohr auf $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volumens comprimirt, so ist die Spannkraft der Dämpfe im Gefäss

$$3 \cdot 76 + 63 = 228 + 63 = 291 \text{ cm},$$

wenn der Barometerstand für den Moment, in welchem die Spitze des Rohres zugeschmolzen wurde, gerade 76 cm betrug.

Kämtz erhielt innerhalb des Intervalles — 19° bis + 26° Spannkraftsbestimmungen, indem er Jahre lang ein trockenes und ein über dem Quecksilber Wasser enthaltendes Barometer verglich. Gay-Lussac bediente sich des Apparates Fig. 109, um bei Temperaturen unter 0° die Spannkräfte zu erhalten. *A* enthielt eine Kältemischung, neben *B* war

noch ein gewöhnliches Barometer in dieselbe Schale getaucht, so dass der auf 0 reducirte Höhenunterschied der beiden oberen Niveaus direct die Grösse der Spannkraft gab. Dass dabei nicht der ganze Dampfraum die tiefe Temperatur hatte, konnte keinen Fehler herbeiführen, da, wie wir später zeigen werden, unter diesen Umständen die Spannkraft in ungleich erwärmtem Raume stets so gross ist, wie es der niedrigsten Temperatur des Raumes entspricht.

Zur statischen Methode müssen wir auch noch die allerdings sehr ungenauen Messungen von Arzberger (1819) und von Christian rechnen, welche die Belastung eines Ventils ermittelten, welches der Dampf bei bestimmten Temperaturen zu heben vermochte.

Im Jahre 1830 vollendeten Arago und Dulong ihre grosse im Auftrage der französischen Akademie unternommene Untersuchung über die Spannkraft des Wasserdampfes bei höheren Temperaturen, bei welcher Gelegenheit sie auch das Mariotte'sche Gesetz bis zu 27 Atmosphären Druck prüften (Pogg. Ann. XVIII. Bd.).

Der Apparat, dessen sie sich bedienten, ist im Wesentlichen Fig. 118 (a. f. S.) abgebildet. Der Dampf wurde in einem starken Dampfkessel von Eisenblech erzeugt, welcher ungefähr ein Volumen von 80 l hatte.

Hätte man die Thermometer, welche zur Messung der Temperaturen dienen sollten, unmittelbar in den Dampfkessel gebracht, so wäre zu befürchten gewesen, dass der Druck der Dämpfe das Gefäss der Thermometer comprimirt hätte, und dass in Folge dessen das Quecksilber in den Thermometerröhren höher gestiegen wäre, als es der Temperaturerhöhung entspricht. Um dies zu vermeiden, waren zwei eiserne Röhren in den Deckel eingelassen, welche, oben offen und unten verschlossen, mit Quecksilber gefüllt waren. Die eine dieser Röhren ragte bis in das Wasser des Kessels herab, die andere nicht ganz bis auf den Wasserspiegel, so dass das Quecksilber in dem einen Rohre die Temperatur des Wassers, im andern die des Dampfes hatte. In jedes Rohr war nun ein Thermometer eingesenkt.

Um die Spannkraft der Dämpfe zu messen, wurde dieselbe Manometerröhre angewandt, welche zuvor gedient hatte, um das Mariotte'sche Gesetz bis auf 27 Atmosphären zu prüfen. Diese Röhre r, welche von einer weitern in unserer Zeichnung weggelassenen Glasröhre umgeben ist, um durch einen beständigen Wasserstrom die Temperatur in r unverändert erhalten zu können, steht unten mit dem Quecksilbergefäss V in Verbindung. Der Raum über dem Quecksilber in V, sowie auch das ganze Rohr ts ist mit Wasser gefüllt. Der Dampf im Kessel drückt nun gegen das obere Ende der Wassersäule in st, und durch diesen Druck wird das Quecksilber in das Rohr r getrieben, dessen Luftinhalt also um so stärker comprimirt wird, je mehr die Spannkraft der Dämpfe im Kessel wächst.

Das Glasrohr n steht mit dem obern und mit dem untern Theile von V in Verbindung, so dass man am Rohre n die Höhe des Quecksil-

berspiegels in *V* ersehen und also auch ermitteln kann, wie hoch der Gipfel der Quecksilbersäule in *r* über dem Quecksilberspiegel in *V* steht.

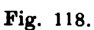
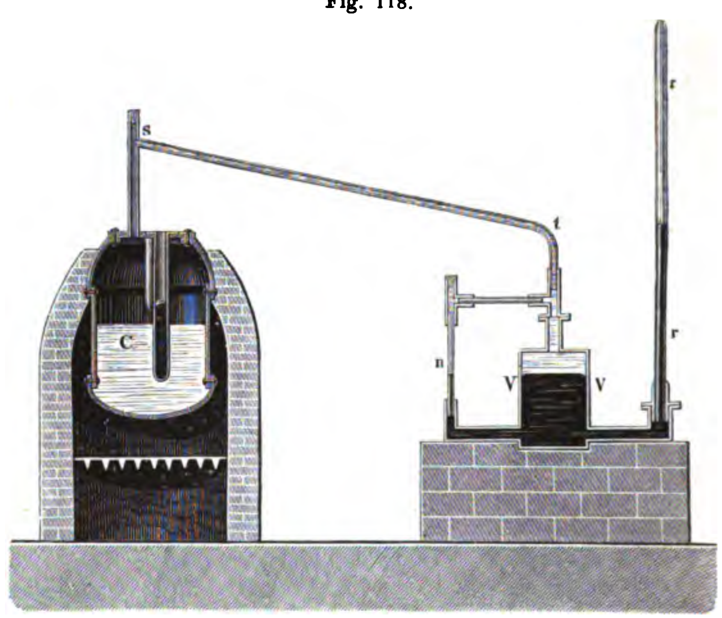


Fig. 118.



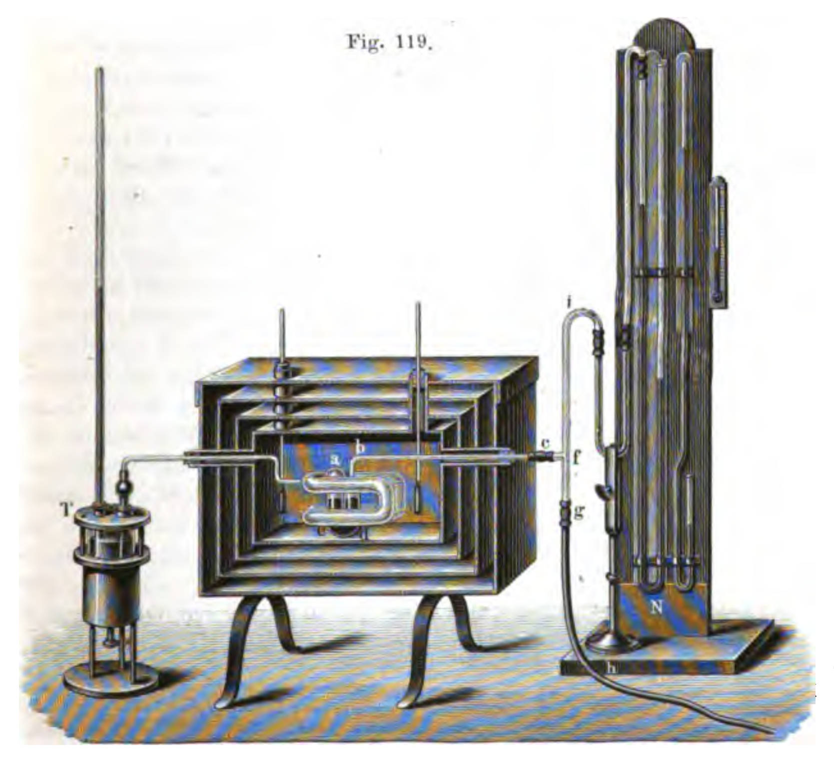
Damit das Wasser in dem obern Theile der Röhre *st* nicht erwärmt werden kann, wird diese durch einen beständig fliessenden Wasserstrom auf constanter Temperatur erhalten.

Die Beobachtungen mit diesem Apparate wurden in folgender Weise angestellt. Nachdem in den Kessel eine solche Menge Wasser gegossen war, dass der Behälter des kleinern Thermometers sich eben über dem Wasserspiegel befand, wurde das Wasser 15 bis 20 Minuten lang im Kochen erhalten, während das Sicherheitsventil offen blieb, um alle atmosphärische Luft auszutreiben. Auf den Rost des Ofens wurde dann eine grössere oder kleinere Menge Brennmaterial aufgelegt, je nachdem man eine höhere oder weniger hohe Temperatur zu erhalten beabsichtigte, und nun alle Oeffnungen des Kessels geschlossen. Die beiden Thermometer und die Quecksilbersäule im Manometer begannen nun rasch zu steigen, bald aber wurde das Steigen langsamer und erreichte ein Maximum. In dem Moment dieses Maximums wurde der Stand der Thermometer von einem Beobachter, der Stand des Manometers aber von einem andern notirt. Auf diese Weise wurden 30 Beobachtungen gemacht; die niedrigste Temperatur war 123·7° und die entsprechende beobachtete Spannkraft des Dampfes war 2·14 Atmosphären, die höchste Temperatur war 223·15° und die entsprechende Spannkraft 23·994 Atmosphären.

Arago's und Dulong's Messungen litten aber auch an mehreren Fehlerquellen und da eine bald darauf ausgeführte ähnliche Arbeit einer amerikanischen Commission sehr abweichende Resultate gegeben hatte, so unternahm Régnault eine neue sehr sorgfältige Untersuchung, während gleichzeitig auch Magnus in Berlin Messungen ausführte. Beide kamen zu sehr nahe übereinstimmenden Resultaten.

Eine vollständige Zusammenstellung sämmtlicher Arbeiten Régnault's über den Wasserdampf sammt den Untersuchungen findet sich in den *Memoires de l'Academie des sciences de l'Institut de France*, *Tome XXI*, 1847. Magnus' Messungen, welche das Intervall — 20⁰ bis + 110⁰ C. umfassen, finden sich in Pogg. Ann. Bd. LXI. Derselbe bediente sich des in Fig. 114 schematisch angedeuteten, in Fig. 119 genauer abgebilde-

Fig. 119.



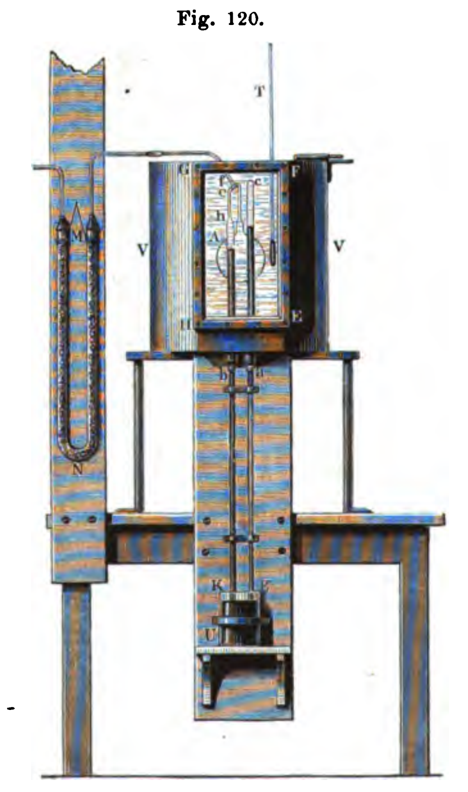
ten, Apparates. In einem Luftbade, das durch einen Blechkasten mit vierfachen Wänden und Glasfenstern gebildet wird, befindet sich das kleine Manometerrohr ab, welches zuerst mit Quecksilber unter Auskochen gefüllt wird. Durch Eingiessen ausgekochten Wassers durch die Röhre c und Neigen bringt man etwas Wasser in den geschlossenen Schenkel a, das übrige Wasser wird entfernt und die Röhre c in der gezeichneten Weise mit dem grossen Manometer und der Zweigröhre d verbunden.

Das Gefäss des Luftthermometers T, dessen Einrichtung wir in §. 24 kennen gelernt haben, umschliesst das kleine Manometer mit zwei gekrümmten Flügeln von beiden Seiten. Man erhitzt durch untergesetzte Flammen das Luftbad, verdünnt dann durch Auspumpen bei L so weit, bis die beiden Niveaus in a und b nahezu gleich hoch stehen und misst die noch bleibende Höhendifferenz mittelst des Kathetometers, sowie auch die Höhendifferenz im Manometer N und den gleichzeitigen Barometerstand. Angenommen, es stehe das Quecksilber in a um h höher als in b, die Höhendifferenz im grossen Manometer sei H, der Barometerstand $= B$, und diese sämmtlichen Säulen auf 0° reducirt, endlich die Höhe der Wassersäule in $a = w$, so ist die Spannkraft

$$P = B - H - h - \frac{w}{13{\cdot}596}.$$

Régnault bestimmte die Spannkraft des Wasserdampfes unter 0° ganz nach Gay-Lussac's Methode (Fig. 109), die Spannkraft zwischen 0° und 60° nach der Methode von Watt (Fig. 107), aber mit wesentlichen Verbesserungen. Fig. 120 zeigt den angewandten Apparat.

Fig. 120.



In dem Blechgefässe V ist die vordere Wand mit einer Oeffnung versehen, welche durch eine aufgekittete Platte von Spiegelglas verschlossen ist. Durch den Boden dieses Gefässes dringen zwei in das nämliche Quecksilbergefäss tauchende Glasröhren, deren eine gc oben geschlossen ist und ein vollständiges Barometer bildet, während die andere mit dem Glasballon A in Verbindung steht, welcher ungefähr 500 cbcm Inhalt hat. Von dem Verbindungsrohre zweigt sich bei f ein Rohr ab, welches mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht werden kann. In dem Ballon A ist ein dünnwandiges, mit ausgekochtem Wasser gefülltes Glaskügelchen eingeschlossen. Nachdem der Ballon möglichst ausgetrocknet ist, was dadurch bewirkt wird, dass man die Luft mehrmals mittelst einer Luftpumpe herauszieht und dann dieselbe wie-

der durch ein Chlorcalciumrohr eintreten lässt, wird er möglichst luftleer gemacht und endlich die Verbindungsröhre zwischen *f* und der Luftpumpe mittelst des Löthrohres zugeschmolzen. Die geringe Spannkraft der im Ballon *A* noch übrigen Luft ergiebt sich aus der Differenz der Höhe der Quecksilberkuppen in den beiden Röhren, welche mittelst eines Kathetometers abgelesen wird.

Das in *A* enthaltene Glaskügelchen wird nun durch glühende Kohlen gesprengt, welche man von aussen dem Ballon nähert. Sogleich füllt sich der Ballon und die Kammer des zugehörigen Barometers mit Dämpfen, welche die Quecksilberkuppe je nach der Temperatur mehr oder weniger deprimiren. Die Temperatur, welche im Gefäss *V* herrscht und welche auch die Temperatur des Wasserdampfes in *A* ist, wird an dem Thermometer *T* abgelesen.

Um Beobachtungen bei Wärmegraden anzustellen, welche die Temperatur der umgebenden Luft übersteigen, wird das Gefäss *V* mit Wasser gefüllt und dasselbe mittelst einer untergesetzten Weingeistlampe erwärmt. Für eine bestimmte Grösse der Flamme steigt nun die Temperatur des Wassers bis zu einem Grade, auf dem dann das Wasser und der Apparat längere Zeit stehen bleiben, und bei welcher man dann die Ablesungen des Thermometers und der beiden Barometer vornimmt; damit jedoch die Temperatur im ganzen Raume gehörig gleichförmig sei, so dass das Thermometer *T* auch die Temperatur des Wasserdampfs in *A* angiebt, muss das Wasser in *V* in beständiger Bewegung gehalten werden.

Für Temperaturen unter 0⁰ wird das Gefäss *V* entfernt und der Ballon *C* in ein Becken gesenkt, welches eine entsprechende Kältemischung enthält.

Die folgende Tabelle enthält einige der zahlreichen Beobachtungen, welche Régnault auf diese Weise angestellt hat.

Temperatur	Spannkraft des Wasserdampfes
— 32·84⁰ C.	0·28 mm
— 12·53	1·61
0·00	4·54
20·51	17·81
42·61	63·22
58·62	139·05

37 **Das Sieden, der Siedepunkt und dessen Abhängigkeit vom Druck.** Das Verdampfen der Flüssigkeiten findet entweder nur an der Oberfläche statt, was man Verdunsten nennt, oder es bilden sich auch im Innern der Flüssigkeit, insbesondere auch an dem Boden und den Wänden des Gefässes, durch welche die Wärme zugeführt wird, Dampfblasen, welche aufsteigen, und dadurch die Flüssigkeit in Bewegung setzen. Letztere Erscheinung wird das Kochen oder besser das Sieden genannt.

Die Verdunstung findet bei allen Temperaturen statt, allerdings rascher bei höherer als bei niedrigerer; das Sieden dagegen findet nur bei einer gewissen Temperatur statt, welche die Siedetemperatur oder der Siedepunkt genannt wird und eine ebenso charakteristische Zahl für jede Substanz ist, wie der Schmelzpunkt. Zwischen dem Siedeprocess und dem Schmelzprocess finden überhaupt mehrere Analogien statt.

Zum Sieden wie zum Schmelzen ist Wärmezufuhr erforderlich; während des Siedens bleibt die Temperatur ebenso constant, wie während des Schmelzens, vorausgesetzt, dass durch das Verdampfen die Zusammensetzung der Flüssigkeit nicht geändert wird. In letzterem Falle ändert sich der Siedepunkt z. B. einer Lösung, so wie sich der Sättigungspunkt einer solchen ändert. Der Siedepunkt ist in weit höherem Grade als der Schmelzpunkt vom Drucke abhängig. Es ist dies leicht erklärlich; da nämlich beim Sieden die im Innern der Flüssigkeit entstehenden Dampfblasen den Druck der Flüssigkeit und der Atmosphäre zu überwinden haben, so kann das Sieden erst dann erfolgen, wenn die Spannkraft der Dämpfe etwas grösser geworden ist als der auf der Flüssigkeit lastende Druck. Die Spannkraft der Wasserdämpfe beträgt beispielsweise nach den S. 183 mitgetheilten Ergebnissen bei 58·62 Grad 139·05 mm. Vermindert man also den Atmosphärendruck durch Auspumpen der Luft aus einem Wasser enthaltenden Gefässe bis auf 139 mm, so kann schon bei etwas über 58·62 Graden das Sieden vor sich gehen.

Beim normalen Atmosphärendruck = 760 mm ist das Sieden erst bei höherer Temperatur, nämlich bei jener, welche wir mit 100 bezeichnet haben, möglich; auf dem Gipfel des Montblanc, in der Höhe von 4772 m, wo der Druck der Atmosphäre nur noch 417 mm beträgt, kocht das Wasser schon bei einer Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Wasserdampfes 417 mm beträgt, d. h. ungefähr bei 84^0. In noch grösserer Höhe würde das Wasser bei noch niedrigerer Temperatur sieden. Wenn man die Tafel für die Spannkraft der Dämpfe einer Flüssigkeit hat, so kann man leicht die Temperatur des Siedepunktes bei gegebenem Drucke finden, denn es ist derjenige Temperaturgrad, für welchen die Spannkraft des gesättigten Dampfes jenem Drucke gleich ist. Umgekehrt kann man eine Flüssigkeit bei einer gegebenen Temperatur ins Kochen bringen, wenn man nur den Druck hinlänglich vermindert.

Die Wahrheit dieser Folgerungen lässt sich leicht durch den Ver-

such nachweisen. Man bringe Wasser von ungefähr 50° in einem Glasgefässe unter den Recipienten der Luftpumpe. Nach einigen Kolbenzügen zeigt die Barometerprobe nur noch einen Druck von 89 mm, und nun beginnt das Sieden mit Heftigkeit gerade so, als ob das Wasser an freier Luft über einem lebhaften Feuer stände. Dieses Sieden hört aber bald auf, weil der Dampf den Recipienten erfüllt und selbst auf die Flüssigkeit drückt, ein neuer Kolbenzug aber nimmt diesen Dampf wieder weg und macht, dass das Kochen von Neuem beginnt. Mit unseren Luftpumpen ist es nicht möglich, das Wasser bei 0° ins Sieden zu bringen, weil man wegen der an der Oberfläche des Wassers sich bildenden Dämpfe die Spannkraft nicht auf 5 mm herabbringen kann.

Fig. 121.



An dem Fig. 121 abgebildeten Apparate beobachtet man eine noch auffallendere hierher gehörige Erscheinung. Ein Ballon *B* mit etwas langem Halse wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt; wenn durch Kochen desselben alle Luft ausgetrieben ist, wird der Hals mit einem guten Kork luftdicht verschlossen und der ganze Apparat so auf ein Stativ gesetzt, dass der nach unten gekehrte Kork in ein Gefäss mit Wasser eintaucht. Auf dem Wasser im Ballon *B* lastet nun kein anderer Druck als der der eingeschlossenen Wasserdämpfe. Wird nun kaltes Wasser auf den Ballon *B* gegossen, so geräth das in ihm befindliche warme Wasser augenblicklich in lebhaftes Kochen. Es ist dies die Folge davon, dass durch die Abkühlung der Dampf im oberen Theile des Ballons verdichtet und dadurch der auf der Flüssigkeit lastende Druck vermindert wird.

Die Variationen des Siedepunktes hat man auch durch directe Versuche an hochgelegenen Orten der Alpen, der Pyrenäen und anderer Gebirge bestätigt.

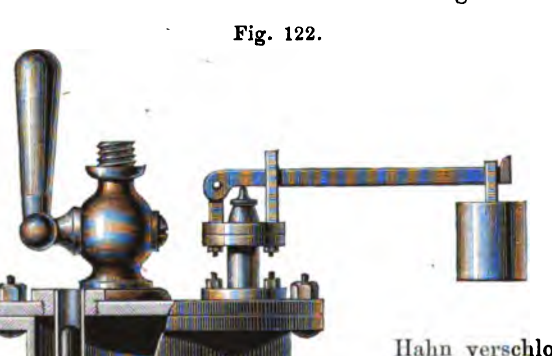
Das siedende Wasser ist also nicht an allen Punkten der Erde gleich warm, und folglich ist es nicht überall gleich tauglich zu häuslichen Zwecken, zur Bereitung der Speisen. In Quito z. B. kocht das Wasser schon bei 90°, und diese Temperatur ist zum Kochen mancher Substanzen zu niedrig, welche eine Temperatur von 100° erfordern.

Da der Barometerstand an einem und demselben Orte fortwährend schwankt, so folgt, dass der Siedepunkt in jedem Augenblicke variirt.

Zu Paris sind die äussersten Gränzen des Barometerstandes, welche man in zwanzig Jahren beobachtet hat, 719 mm und 781 mm. Dem höchsten Stande von 781 mm entspricht ein Siedepunkt von 100·8°, dem niedrigsten Barometerstande von 719 mm aber der Siedepunkt von 99·5°.

Wenn man den Druck auf die Flüssigkeit vermehrt, so wird dadurch das Sieden verzögert, und man kann es ganz verhindern, wenn man nur den Druck stark genug macht. Es lässt sich dies an jedem mit einem Sicherheitsventil versehenen Dampfkessel nachweisen, bei welchem dafür gesorgt ist, dass man die Temperatur der Dämpfe im Innern messen kann, wie dies bei dem kleinen Dampfkessel Fig. 122 der Fall ist. In dem fest aufgeschraubten Deckel befinden sich drei Oeffnungen; auf der einen ist ein Sicherheitsventil angebracht; in die zweite Oeffnung ist ein in den Kessel hineinragendes Röhrchen *a* von Eisenblech aufgeschraubt, welches zum Theil mit Quecksilber gefüllt wird. Auf der dritten Oeffnung endlich sitzt ein kurzes Rohr, welches durch einen Hahn verschlossen werden und auf welches man verschiedene Ausströmungsöffnungen aufschrauben kann.

Fig. 122.



Wird der bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit Wasser gefüllte Kessel genügend erhitzt, so kommt das Wasser nach einiger Zeit ins Sieden, wenn der Hahn geöffnet ist; ein in das Quecksilber des Rohres *a* eingetauchtes Thermometer zeigt constant die Temperatur des Siedepunktes. Sobald man aber den Hahn schliesst, also das Abziehen der Dämpfe hindert, steigt sogleich das Thermometer, und die Spannkraft der Dämpfe im Kessel wächst, bis sie endlich gross genug ist, um das Sicherheitsventil zu heben und hier einen Ausweg zu erzwingen.

Gesetzt, der Querschnitt der Ventilfläche betrage 1 qcm, und an den Hebel sei ein Gewicht so angehängt, dass das Ventil durch einen Druck von 1·033 Kg belastet ist, so wird der Dampf zum Ventil herausblasen (abblasen), wenn das Thermometer auf 121·4° C. gestiegen ist; denn bei dieser Temperatur ist die Spannkraft des Dampfes gleich dem Drucke

von zwei Atmosphären, und dies ist der Druck, welcher, den Luftdruck selbst mitgerechnet, auf dem Ventil lastet.

Rückt man das Gewicht am Hebel weiter weg, so wird dadurch der Druck auf das Ventil vermehrt, die Spannkraft der Dämpfe muss also gesteigert werden, wenn das Ventil gehoben werden soll, und dies findet erst statt, wenn die Temperatur in entsprechender Weise gestiegen ist.

Die ersten Versuche mit einem solchen kleinen Dampfkessel stellte in der Mitte des 17. Jahrhunderts Papin, ein in Marburg lebender Gelehrter, an, nach welchem dergleichen Apparate auch mit dem Namen des Papinianischen Topfes oder des Papinianischen Digestors benannt werden. Papin benutzte seinen Digestor, theils um die mechanische Kraft des Wasserdampfes, theils um die auflösende Kraft des über 100° erwärmten Wassers zu zeigen.

In einer flüssigen Masse wirkt auf die Theilchen im Innern nicht allein der Druck, welcher auf der Oberfläche lastet, sondern auch noch das Gewicht einer Flüssigkeitssäule. Hätte man z. B. einen $10\frac{1}{3}$ m tiefen, mit Wasser gefüllten Kessel, so würde am Boden ein Druck von zwei Atmosphären stattfinden, und hier würden sich also erst bei einer Temperatur von 121·4° Dampfblasen bilden können.

Wenn durch Erwärmung von unten in irgend einem Gefässe Wasser zum Sieden gebracht werden soll, so bilden sich, schon bevor das vollständige Kochen beginnt, an dem Boden bereits Dampfblasen, welche beim Aufsteigen sich rasch wieder verdichten, weil sie in Wasserschichten kommen, deren Temperatur noch zu niedrig ist. Daher rührt das eigenthümliche Geräusch, welches man einige Augenblicke vor dem vollständigen Kochen wahrnimmt. Wenn man den Versuch in einem Glaskolben anstellt, so beobachtet man, wie sich die Blasen am Boden bilden, wie sie steigen und alsbald verschwinden. Man sagt alsdann, das Wasser singt. Das Singen ist ein Zeichen des bald erfolgenden vollständigen Siedens.

Sobald aber die Wassermasse des ganzen Gefässes einmal an jeder Stelle bis zu dem dem Druck entsprechenden Siedepunkte erwärmt ist, so nehmen die am Boden gebildeten Dampfblasen beim Aufsteigen durch die Wassermasse an Grösse zu, weil der auf ihnen lastende Druck geringer wird.

Bestimmung der Spannkraft der Dämpfe nach der dynamischen Methode. 38 Dieselbe beruht, wie wir bereits im Eingange des §. 37 erwähnt, auf der Beobachtung des Siedepunkts bei verschiedenem Drucke. Dalton wendete sie zuerst an, um die Spannkraft der Wasserdämpfe zu ermitteln, indem er Wasser unter der Glocke der Luftpumpe durch Auspumpen zum Sieden brachte. Diese Versuchsanordnung giebt aber keine genauen Resultate, da sich Druck und Siedetemperatur fortwährend ändern. Régnault dagegen erhielt genaue Resultate mittelst eines Apparates, der nach Fig. 123 (a. f. S) construirt war.

Durch den Deckel des kleinen kupfernen Dampfkessels A, Fig. 123, gehen zwei unten geschlossene eiserne Röhren fast bis auf den Boden, zwei andere ungefähr bis in die Mitte herab. Diese Röhren sind zum Theil mit Quecksilber gefüllt, in welches die Thermometer eingetaucht werden, die zur Beobachtung der Temperatur des Wassers und des Dampfes in A dienen. Der nicht ganz zur Hälfte mit Wasser gefüllte Dampfkessel ist durch eine Röhre mit dem ungefähr 24 l haltenden Ballon G verbunden, die Verbindungsröhre aber ist mit einem Kühlrohre umgeben, so dass der in A entwickelte und durch den Einfluss des Kühlrohres wieder verdichtete Dampf in den Kessel zurückfliesst. Der Ballon G steht durch das Rohr H mit einer Luftpumpe in Verbindung,



Fig. 123.



mittelst deren man die Luft in G nach Belieben verdichten oder verdünnen kann. Die Spannkraft der Luft in G, welche auch gleich dem Drucke ist, welcher auf dem Wasser in A lastet, wird durch ein Manometer mit offenem Schenkel gemessen, welches auf der linken Seite unserer Figur sichtbar ist.

Der Ballon G ist mit Wasser umgeben, welches ihn auf constanter Temperatur erhält.

Hat man mittelst der Luftpumpe einen bestimmten, am Manometer abgelesenen Druck hergestellt, so wird das Wasser in A zum Sieden erhitzt. Die Thermometer steigen, bis das Sieden eingetreten ist, dann aber bleiben sie stundenlang constant, wenn das Sieden so lange unter-

halten wird. Auf diese Weise hat man also am Manometer die Spannkraft abgelesen, welche der Siedetemperatur im Kessel entspricht.

Der Apparat Fig. 123 diente nur zur Messung der Spannkraft von 42⁰ bis 150⁰; für höhere Temperaturen wurde ein nach dem gleichen Princip construirter, aber weit stärkerer Apparat angewendet, dessen offenes Manometer eine Höhe von 22 m hatte, also die Messung der Spannkräfte bis zu 30 Atmosphären gestattete.

Aus den zahlreichen auf diese Weise gewonnenen Resultaten Régnault's führen wir einige in der nachfolgenden kleinen Tabelle an.

Temperatur	Spannkraft des Wasserdampfes	Temperatur	Spannkraft des Wasserdampfes
* 76·49⁰ C.	306·71 mm	185·67⁰ C.	8572·42 mm
* 99·92	757·90	*194·42	10344·27
*125·71	1778·95	212·20	14868·18
153·90	3944·86	230·50	21127·00
*167·40	5554·83		

Die in dieser Tabelle angegebenen Temperaturen sind die durch das Luftthermometer gemessenen.

Für Vorlesungsversuche unterhalb 100⁰ kann man sich leicht einen Apparat nach Fig. 124 zusammenstellen. *K* ist ein Siedekolben mit starkem, nach aussen gewölbtem Boden, welcher mit einem Liebig'schen

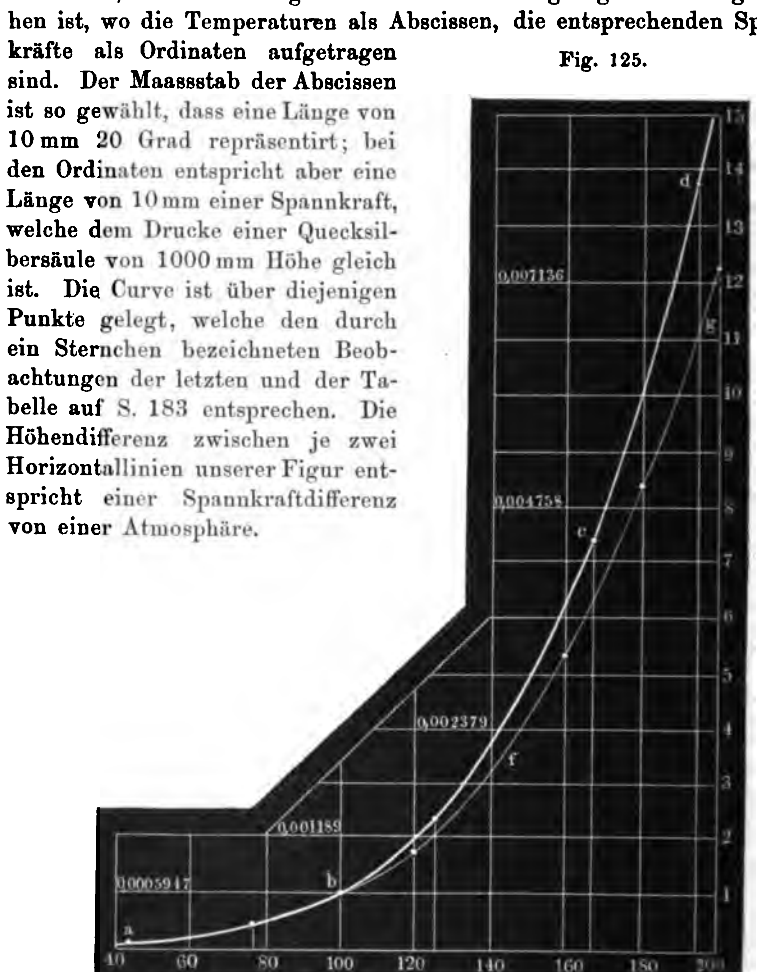
Fig. 124.



Kühler und einer grossen Woulf'schen Flasche in Verbindung steht; von einer Tubulatur der letzteren führt eine Röhre *L* zur Luftpumpe, eine andere Tubulatur führt zum Manometer *M*. Das Weitere ist von selbst verständlich.

39 **Graphische, algebraische und tabellarische Darstellung der Spannkräfte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.** Um den Zusammenhang zwischen Temperatur und Spannkraft zu übersehen und die Spannkraft des Wasserdampfes auch für solche Temperaturen zu ermitteln, welche zwischen den Beobachtungstemperaturen liegen, kann man zunächst eine graphische Darstellung anwenden, wie dies in Fig. 125 durch die stark gezogene Curve geschehen ist, wo die Temperaturen als Abscissen, die entsprechenden Spannkräfte als Ordinaten aufgetragen sind. Der Maassstab der Abscissen ist so gewählt, dass eine Länge von 10 mm 20 Grad repräsentirt; bei den Ordinaten entspricht aber eine Länge von 10 mm einer Spannkraft, welche dem Drucke einer Quecksilbersäule von 1000 mm Höhe gleich ist. Die Curve ist über diejenigen Punkte gelegt, welche den durch ein Sternchen bezeichneten Beobachtungen der letzten und der Tabelle auf S. 183 entsprechen. Die Höhendifferenz zwischen je zwei Horizontallinien unserer Figur entspricht einer Spannkraftdifferenz von einer Atmosphäre.

Fig. 125.



Um genaue Resultate zu erzielen, ist freilich der Maassstab dieser Figur viel zu klein; Régnault hat seiner Abhandlung solche Spannkraftcurven in sehr grossem Maassstabe beigefügt.

Um aber auch durch Rechnung die Spannkraft des Wasserdampfes für solche Temperaturen bestimmen zu können, welche zwischen den Beobachtungstemperaturen liegen, sind schon über dreissig empirische Formeln aufgestellt worden, welche sich bald mit grösserer, bald mit geringerer Genauigkeit den Beobachtungen anschliessen.

Magnus bediente sich der Formel:

$$S = 4{\cdot}525 \,.\, 10^{\frac{7{\cdot}4475\,t}{234{\cdot}69 + t}},$$

welche mit den Versuchsdaten gut übereinstimmt.

Den sämmtlichen Beobachtungen Régnault's schliesst sich die Exponentialformel

$$log.\ S = a - b\,\alpha^x - c\,\beta^x$$

am besten an, in welcher

$$x = t + 20^0$$

zu setzen ist. Zur Bestimmung der fünf in dieser Formel vorkommenden Constanten wählte er folgende den Beobachtungen entnommenen zusammengehörigen Werthe von t und s:

$$\begin{array}{llll} t_1 = - & 20^0 & S_1 = & 0{\cdot}91 \text{ mm} \\ t_2 = + & 40 & S_2 = & 54{\cdot}91 \\ t_3 = & 100 & S_3 = & 760{\cdot}00 \\ t_4 = & 160 & S_4 = & 4651{\cdot}60 \\ t_5 = & 220 & S_5 = & 17390{\cdot}00 \end{array}$$

woraus sich ergiebt

$$\begin{aligned} log.\ \alpha &= \bar{1}{\cdot}9940493 \\ log.\ \beta &= \bar{1}{\cdot}9983438 \\ log.\ b &= 0{\cdot}1397743 \\ log.\ c &= 0{\cdot}6924351 \\ a &= 6{\cdot}2640348, \end{aligned}$$

nach dieser Formel ist nun die folgende Tabelle berechnet worden.

Temperatur t	Spannkraft in Millimetern p	Druck auf ein Quadr.-Cent. in Kilogr.	Temperatur t	Spannkraft in Millimetern p	Druck auf ein Quadr.-Cent. in Kilogr.
— 32°	0·320	0·00043	+ 40°	54·906	0·07465
— 30	0·386	0·00052	45	71·391	0·09706
— 25	0·605	0·00082	50	91·982	0·12505
— 20	0·927	0·00126	55	117·478	0·15972
— 15	1·400	0·00190	60	148·791	0·20323
— 10	2·093	0·00285	65	186·945	0·25417
— 5	3·113	0·00423	70	233·093	0·31692
0	4·600	0·00625	75	288·517	0·39227
+ 1	4·940	0·00671	80	354·643	0·48217
2	5·302	0·00721	85	433·041	0·58877
3	5·687	0·00773	90	525·450	0·71440
4	6·097	0·00829	95	633·778	0·86168
5	6·534	0·00888	100	760·000	1·03330
6	6·998	0·00951	105	906·410	1·23236
7	7·492	0·01019	110	1075·370	1·4621
8	8·017	0·01090	115	1269·410	1·7259
9	8·574	0·01166	120	1491·280	2·02755
10	9·165	0·01246	125	1743·88	2·37098
11	9·792	0·01331	130	2030·28	2·76037
12	10·457	0·01422	135	2353·73	3·20013
13	11·162	0·01518	140	2717·63	3·69490
14	11·908	0·01619	145	3125·55	4·24950
15	12·699	0·01727	150	3581·23	4·86904
16	13·536	0·01840	155	4088·56	5·55881
17	14·421	0·01961	160	4651·62	6·32434
18	15·357	0·02088	165	5274·54	7·17127
19	16·346	0·02222	170	5961·66	8·10547
20	17·391	0·02365	175	6717·43	9·13302
21	18·495	0·02515	180	7546·39	10·2601
22	19·659	0·02673	185	8453·23	11·4930
23	20·888	0·02840	190	9442·70	12·8383
24	22·184	0·03016	195	10519·63	14·3025
25	23·550	0·03202	200	11688·96	15·8923
26	24·988	0·03397	205	12955·66	17·6145
27	26·505	0·03604	210	14324·80	19·4760
28	28·101	0·03821	215	15801·33	21·4835
29	29·782	0·04049	220	17390·00	23·6439
30	31·548	0·04289	225	19097·04	25·9643
35	41·827	0·05687	230	20926·40	28·4515

Nachfolgend geben wir noch eine ausführlichere Spannkraftstabelle für das Temperaturintervall 85° bis 101°, welche man zur Auffindung der Siedetemperatur des Wassers bei verschiedenem Barometerstand benöthigt.

Siedepunkt °C.	Spannkraft mm	Differenz	Siedepunkt °C.	Spannkraft mm	Differenz
85·0	433·04		98·0	707·26	
85·5	441·62	8·58	1	709·82	2·56
86·0	450·34	8·72	2	712·39	2·57
86·5	459·21	8·87	3	714·97	2·58
87·0	468·22	9·01	4	717·56	2·59
87·5	477·38	9·16	5	720·15	2·59
88·0	486·69	9·31	6	722·75	2·60
88·5	496·15	9·46	7	725·35	2·60
89·0	505·76	9·61	8	727·96	2·61
89·5	515·53	9·77	9	730·58	2·62
90·0	525·45	9·92	99·0	733·21	2·63
90·5	535·53	10·08	1	735·85	2·64
91·0	545·78	10·25	2	738·50	2·65
91·5	556·19	10·41	3	741·16	2·66
92·0	566·76	10·57	4	743·83	2·67
92·5	577·50	10·74	5	746·50	2·67
93·0	588·41	10·91	6	749·18	2·68
93·5	599·49	11·08	7	751·87	2·69
94·0	610·74	11·25	8	754·57	2·70
94·5	622·17	11·43	9	757·28	2·71
95·0	633·78	11·61	100·0	760·00	2·72
95·5	645·57	11·79	1	762·73	2·73
96·0	657·54	11·97	2	765·46	2·73
96·5	669·69	12·15	3	768·20	2·74
97·0	682·03	12·34	4	771·95	2·75
97·5	694·56	12·53	5	773·71	2·76
			101·0	787·63	

Die vorstehende Tabelle kann benutzt werden, um aus dem beobachteten Siedepunkte des Wassers den jeweiligen Luftdruck abzuleiten. Ein hinreichend empfindliches Thermometer kann daher der Theorie

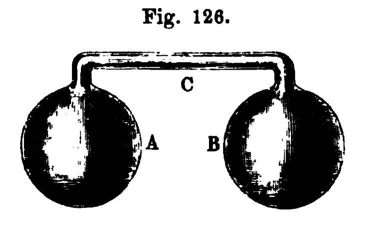
nach das Barometer ersetzen; nur müssen natürlich die Grade genügend lang sein, um noch sehr kleine Bruchtheile derselben ablesen zu können, da einer Siedepunktsänderung von $\frac{1}{27}$ Grad schon eine Luftdrucksänderung von 1 mm entspricht.

Man sieht wohl ein, dass ein Thermometer, welches mindestens in Zehntel-Grade getheilt ist und bei welchen ein Zehntel Grad doch auch die Länge von ungefähr 1 mm einnehmen soll, eine enorme Länge haben müsste, wenn es die ganze Theilung von 0 bis 100° enthalten sollte. Man macht deshalb die Thermometer, welche zu den fraglichen Siedepunktsbestimmungen dienen sollen, so, dass die Röhre nur den oberen Theil der Scala, etwa von 85° bis 101° oder von 95° bis 101° enthält, dass also für niedrigere Temperaturen das Quecksilber das Gefäss nicht ganz ausfüllt und erst in das Rohr tritt, wenn eine höhere Temperatur, etwa 85° oder 95°, erreicht ist.

Wollaston hat zuerst solche Thermometer construirt, deren Scala nur einen Umfang von 3 Graden hatte, an welchen aber jeder Grad eine Länge von 5 cm einnahm. Régnault hat mit Hülfe solcher Thermometer einen besondern, zu Höhenmessungen bestimmten Apparat construirt. Man nennt solche Apparate Hypsometer oder hypsometrische Thermometer, benutzte dieselben aber nur ausnahmsweise, da sie nur eine geringe Genauigkeit gewähren.

40 **Gleichgewicht der Spannkraft der Dämpfe in ungleich erwärmten communicirenden Räumen.** Es seien zwei Räume A und B, Fig. 126, durch einen Canal C, welcher beiderseits oben einmündet, mit einander verbunden. Beide Räume seien luftleer, und enthalten ausserdem je eine Quantität einer verdampfenden Flüssigkeit, z. B. Wasser. Haben beide Räume dieselbe Temperatur, z. B. 100°, so beträgt in beiden die Spannkraft der Dämpfe gleich viel, nämlich 760 mm, es herrscht also Gleichgewicht der beiderseitigen Drucke.

Fig. 126.



Kühlt man nun den Raum A ab, beispielsweise auf 0°, so hat der Dampf daselbst nur mehr 4·6 mm Spannkraft. Das Gleichgewicht wird gestört und die Folge davon wird ein Dampfstrom von B nach A sein. Wäre es möglich, in A die Temperatur auf 0°, in B auf 100° zu erhalten, so würde der Dampfstrom fortwährend eine der Druckdifferenz 760 — 4·6 = 755·4 mm entsprechende Geschwindigkeit besitzen. Das Wasser in B würde bei 100° sieden, der Dampf in A bei 0° condensirt werden. In der Regel wird aber in B nicht schnell genug neuer Dampf in derselben Menge entwickelt werden können, als nach A

abströmt, der Druck wird in Folge dessen in *B* bis zu einer gewissen Grösse unter 760 mm, die Siedetemperatur etwas unter 100° sinken, während in *A* die Abkühlung nicht rasch genug sein wird, um die Temperatur auf 0° und die Spannkraft auf 4·6 mm zu erhalten. Beide werden in *A* steigen. Es muss neuerdings eine Art dynamischen Gleichgewichts dadurch eintreten, dass nun auch der Dampfstrom der geringeren Druckdifferenz gemäss langsamer wird. Auf jeden Fall aber wird die in *B* herrschende Siedetemperatur dem dort herrschenden Drucke gemäss den Spannkraftstabellen entsprechen. Dieser Destillationsprocess wird so lange andauern, als noch Wasser in *B* ist; sobald aber der letzte Tropfen verdampft ist, ändert sich der Sachverhalt. Da nämlich in *A* die Spannkraft keinesfalls mehr grösser sein kann, als das der dortigen Temperatur entsprechende Maximum beträgt, so wird daselbst bei 0° nur ein Druck von 4·6 mm herrschen können. Es muss also so lange von *B* nach *A* Wasserdampf hinüberströmen, bis dort, trotz der daselbst herrschenden Temperatur 100°, nur mehr derselbe Druck 4·6 mm herrscht. Wir haben dann ein statisches Gleichgewicht.

In *B* besitzt also dann der Dampf nicht mehr das Maximum der Spannkraft, er ist also nicht mehr gesättigter, sondern überhitzter Dampf. Ein mit *B* communicirendes Manometer wird demnach denselben Druck anzeigen, wie er dem Maximum der Spannkraft für die Temperatur in *A* entspricht. Daraus leitet man sich leicht die allgemeine Regel ab: In zusammenhängenden Räumen mit ungleicher Temperatur haben die Dämpfe, nachdem sie ins Gleichgewicht des Druckes gekommen sind, diejenige Spannkraft, welche dem Maximum der Spannkraft für die Temperatur des kältesten Raumes entspricht.

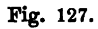
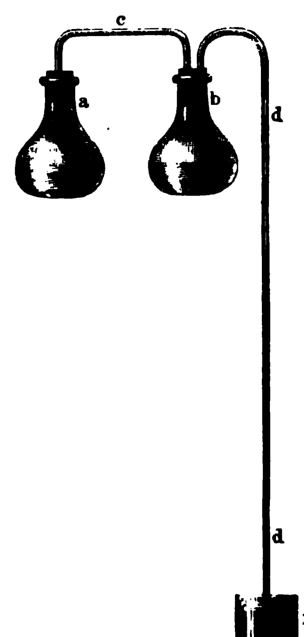


Fig. 127.



Das Vorgetragene lässt sich leicht mit Hülfe des Apparates Fig. 127 experimentell bestätigen, wobei man statt des Wassers vortheilhaft Aether verwendet, da dessen Spannkraft bei niedrigen Temperaturen grösser ist, als beim Wasser. Zwei Glaskölbchen *a* und *b*, welche beide etwas Aether enthalten, sind durch eine Röhre *c* verbunden; durch den Kork, welcher *b* verschliesst, geht eine zweite abwärts gebogene Röhre *d*. Wenn man den Aether in *a* und *b* ins Kochen

bringt (es geschieht am besten dadurch, dass man sie in heisses Wasser taucht), so entweichen die Dämpfe durch die Röhre *d* und nehmen die Luft aus dem Apparate mit fort. Ist das erreicht, so taucht man das untere Ende der Röhre *d* in ein Gefäss mit Quecksilber und entfernt die Wärmequellen, welche den Aether ins Kochen gebracht hatten. Alsbald wird *a* und *b* bis auf die Temperatur der umgebenden Luft erkaltet sein, die Spannkraft der Dämpfe im Apparate nimmt dabei bis zu einer bestimmten Gränze ab, und das Quecksilber steigt demnach in der Röhre *d* bis zu einer bestimmten Höhe, welche von der Temperatur der umgebenden Luft abhängt. Taucht man nun die eine Kugel, etwa *a*, in Schnee oder in eine Kältemischung, so steigt das Quecksilber in *d* alsbald eben so hoch, als ob beide Kugeln dieselbe Erkaltung erfahren hätten.

Ein Gefäss, welches in Folge seiner constant erhaltenen niedrigen Temperatur die Rolle des Kölbchens *a* spielt, wird im Allgemeinen ein Condensator genannt. Wir werden ihm später bei den Niederdruckdampfmaschinen noch einmal begegnen.

Aus dem obigen Satze folgt, dass bei Messungen der Spannkraft nach der statischen Methode kein Theil des Dampfraums eine niedrigere Temperatur haben darf, als das Thermometer, dagegen ist eine höhere Temperatur ohne Nachtheil. Damit erhält insbesondere der von Gay-Lussac und Régnault angewendete Apparat nach dem Schema der Fig. 109 seine Berechtigung. Andererseits begreift man aber auch, dass bei der dynamischen Methode die tiefere Temperatur des Kühlraums *D* und des Recipienten *G* in Fig. 123 keinen erheblichen Fehler verursachen kann, wenn nur die Verbindungsröhren zwischen dem Kessel und *G* weit genug sind, um keine erhebliche Druckdifferenz aufkommen zu lassen. Immerhin ist es aber gewiss, dass die am Manometer gemessene Spannkraft etwas niedriger sein muss, als die im Kessel herrschende.

41 **Spannkraft der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten.** Nach den oben besprochenen Methoden lässt sich nun auch die Spannkraft der Dämpfe anderer Flüssigkeiten, z. B. des Weingeistes, des Aethers etc. bestimmen; solche Versuche sind schon früher von Ure, Schmidt, Munke, Marx u. A. gemacht worden, sehr genaue Versuchsreihen der Art hat aber in neuerer Zeit Régnault angestellt (Pogg. Ann. Bd. XCIII), deren Resultate man in der folgenden Tabelle findet.

Temperatur	Alkohol	Aether	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Terpentinöl
– 21°	3·12	—	—	—	—
– 20	3·34	69·2	—	—	—
– 16	—	—	58·8	—	—
– 10	6·50	113·2	79·0	—	—
0	12·73	182·3	127·3	—	2·1
+ 10	24·08	286·5	199·3	130·4	2·3
20	44·0	434·8	298·2	190·2	4·3
30	78·4	637·0	434·6	276·1	7·0
40	134·1	913·6	617·5	364·0	11·2
50	220·3	1268·0	852·7	524·3	17·2
60	350·0	1730·3	1162·6	738·0	26·9
70	539·2	2309·5	1549·0	976·2	41·9
80	812·8	2947·2	2030·5	1367·8	61·2
90	1190·4	3899·0	2623·1	1811·5	91·0
100	1685·0	4920·4	3321·3	2354·6	134·9
110	2351·8	6249·0	4136·3	3020·4	187·3
116	—	7076·2	—	—	—
120	3207·8	—	5121·6	3818·0	257·0
130	4331·2	—	6260·6	4721·0	347·0
136	—	—	7029·2	—	—
140	5637·7	—	—	—	462·8
150	7257·8	—	—	—	604·5
152	7617·3	—	—	—	—
160	—	—	—	—	777·2
180	—	—	—	—	1225·0
200	—	—	—	—	1865·6
222	—	—	—	—	2778·5

Aus dieser Tabelle ergeben sich die Temperaturen, bei welchen die Spannkraft des gesättigten Dampfes von Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gleich 1, 2, 3 etc. Atmosphären ist, wie folgt:

Atmosphären	Alkohol	Schwefelkohlenstoff	Aether
1	77·5	46·7	35·0
2	97·5	68·8	55·7
3	107·0	83·8	70·0
4	—	96·2	80·5
5	—	105·0	89·0
6	—	—	96·2

Ueber die Spannkraft einiger condensirten Gase hat Bunsen Versuche angestellt, deren Resultate in folgender Tabelle enthalten sind.

Temperatur	Schweflige Säure	Cyangas	Ammoniak
— 37	—	—	749 mm
— 20	—	800 mm	—
— 15	—	1100	—
— 10	780 mm	1410	—
— 5	1110	1730	3040
0	1480	2070	3610
+ 5	1910	2440	4260
10	2390	2880	4980
15	2930	3330	5780
20	3540	3800	6674
25	4200	—	—

Daraus ergeben sich die Temperaturen, für welche die Spannkraft der gesättigten Dämpfe der schwefligen Säure, des Cyangases und des Ammoniaks gleich 1, 2 . . . 6 Atmosphären sind, ungefähr wie in folgender Tabelle angegeben ist.

Atmosphären	Schweflige Säure	Cyangas	Ammoniak
1	— 10·75°	— 21·75	— 36·8
2	+ 0·60	— 8·00	— 25·0
3	+ 8·75	+ 2·50	— 14·5
4	+ 16·00	+ 11·50	— 5·0
5	+ 22·10	+ 20·00	+ 1·5
6	—	—	+ 6·5

Raoul Pictet hat gelegentlich der später zu beschreibenden Experimente über die Verflüssigung des Sauerstoffs (*Memoire sur la liquefaction de l'oxygene Genève* 1878) neue Spannkraftstabellen über Kohlensäure und Stickoxydul veröffentlicht, welche insbesondere für letzteren Stoff von den älteren diesbezüglichen Bestimmungen Faraday's erheblich abweichen und welche deshalb sehr interessant sind, weil sie bis zu der früher nie erreichten Temperatur — 150° hinabgehen.

Diese Tabelle folgt hier im Auszuge:

Temperatur	Spannkraft des Dampfes (nach Pictet)		
	der Kohlensäure	des Stickoxyduls	des Sauerstoffs
— 150°	—	1·999 mm	252 Atmosph.
— 140	2·71 mm	8·72	273 „
— 130	10·38	29·72	
— 120	32·49	83·73	
— 110	85·976	202·83	
— 100	198·34	431·67	
— 90	407·68	1·10 Atmosph.	
— 80	1·00 Atmosph.	1·90	
— 70	2·08	3·15	
— 60	3·90	5·05	
— 40	10·25	11·02	

Von Wichtigkeit ist bei manchen Untersuchungen die Kenntniss der Spannkräfte des Quecksilberdampfes und des Schwefeldampfes, worüber folgende Tabellen von Régnault Aufschluss geben:

Spannkraft des Quecksilberdampfes nach Régnault

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
0°	0·02 mm	260	96·73 mm
20	0·04	280	155·17
40	0·08	300	242·15
60	0·16	320	368·73
80	0·35	340	548·35
100	0·75	360	797·78
120	1·53	380	1139·65
140	3·06	400	1587·96
160	5·90	420	2177·53
180	11·00	440	2933·99
200	19·90	460	3888·14
220	34·70	480	5072·43
240	58·82	500	6520·25

Spannkraft des Schwefeldampfes nach Régnault

Temperatur	Spannkraft
444·0	708·0
445	719·6
446	731·3
447	743·2
448	755·3
449	767·5

Dalton hat seinerzeit (Gilbert's Ann. Bd. XV) die Regel ausgesprochen, dass die Spannkräfte verschiedener Flüssigkeiten in gleichem Temperaturabstande von ihrem Siedepunkte gleich gross seien. Allein diese Regel ist, sowie eine noch ältere von Betancourt, wonach die

Spannkräfte zweier Flüssigkeiten bei allen Temperaturen einander proportional sein sollten, nicht allgemein richtig. Dalton's Regel trifft jedoch, wie neuerdings Landolt nachgewiesen, annäherungsweise für sogenannte homologe Körper zu. So z. B. ist die Spannkraft der Dämpfe bei Temperaturen, die 10^0 unter dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeiten liegen, bei Ameisensäure 558 mm, bei Essigsäure 550 mm, bei Propionsäure 540 mm, bei Buttersäure 557 mm, bei Valeriansäure 561 mm.

Die Spannkräfte der Gemische zweier Flüssigkeiten hängen von dem Umstande ab, ob sich die Flüssigkeiten gar nicht gegenseitig lösen (z. B. Wasser und Schwefelkohlenstoff), oder ob sie nur eine begränzte Löslichkeit haben (Wasser und Aether), oder ob sie sich endlich in allen Verhältnissen lösen. Im ersten Falle ist die Spannkraft gleich der Summe der Spannkräfte der Bestandtheile, im zweiten Falle ist sie gleich oder nur wenig kleiner wie die der flüchtigeren Flüssigkeit, im letzten Falle ist sie zwischen den Spannkräften beider Bestandtheile liegend. Nähere Untersuchungen hierüber sind von Magnus, Régnault und insbesondere von Wüllner (Pogg. Ann. CXXIX) angestellt.

42 **Spannkraft der Dämpfe in gashaltigem Raume. Dalton's Gesetz.** Wenn ein Raum bereits Luft oder ein anderes Gas enthält und man bringt in denselben eine verdampfende Flüssigkeit, so gesellt sich zu dem Gas der gebildete Dampf. Es fragt sich nun, welchen Druck das Gemenge zeigen wird.

Dalton stellte hierüber das Gesetz auf, dass die Spannkraft des Gemenges gleich der Summe der Spannkräfte des Gases und des Dampfes sei. Man kann daher auch sagen, der gesättigte Dampf erlangt im gaserfüllten Raume dasselbe Maximum der Spannkraft, wie im leeren Raume. Um Dalton's Versuchsweise nachzuahmen, fülle man eine Toricelli'sche Röhre, Fig. 103, Seite 173, bis auf ein kleines Volum mit Quecksilber und tauche sie in das Quecksilber des Gefässes ab, so wird die in dem obern Theil der Röhre aufsteigende Luftblase, eine Länge l der Röhre ausfüllend, eine Spannkraft b ausüben, indem sie die Quecksilbersäule im Rohre so weit niederdrückt, dass ihre Höhe noch $h - b$ ist, wenn h den gerade herrschenden Barometerstand bezeichnet.

Lässt man jetzt noch einige Tropfen Aether in dem Rohre aufsteigen, so wird die Quecksilbersäule noch mehr deprimirt, und zwar wächst die Depression derselben nach und nach, ein Beweis, dass die Aetherdämpfe in dem lufterfüllten Raum nicht momentan das Maximum ihrer Spannkraft erreichen wie im Vacuum.

Endlich erreicht die Spannkraft der Aetherdämpfe im lufterfüllten Raume des Barometerrohres den Gränzwerth p, welcher dem der Temperatur entsprechenden Maximum der Spannkraft der Aetherdämpfe im

Vacuum gleich ist, so dass die Höhe der Quecksilbersäule nur noch $h - b - p$ beträgt, wenn man das Rohr so weit niederdrückt, dass das Gemenge von Luft und Dampf in dem obern Theil derselben abermals die Länge l einnimmt.

Es befinde sich z. B. bei einer Temperatur von 10° C. in dem obern Theil des Toricelli'schen Rohres so viel Luft, dass sie bei einer Spannkraft von 152 mm noch eine Länge von 25 mm einnimmt; man bringe alsdann einige Tropfen Aether in das Rohr, so wird die Spannkraft des im obern Theil des Rohres sich bildenden Luft- und Dampfgemenges nach mehreren Stunden so gross werden, dass es, die Länge von 25 mm einnehmend, eine Depression der Quecksilbersäule von 152 + 286·5 = 438·5 (siehe die Tabelle auf S. 197) bewirkt, dass also die Höhe der Quecksilbersäule nur noch 321·5 mm beträgt, wenn der Barometerstand gerade 760 mm ist.

Diese Art des Versuches ist jedoch nur für Luft von geringer Tension beweisend; dass sich aber auch in einem Raume, welcher mit Luft von atmosphärischer Dichtigkeit gefüllt ist, vollkommen ebenso viel Dampf bildet als ob der Raum leer wäre, lässt sich mit dem von Gay-Lussac stammenden Apparate Fig. 128 zeigen. t ist eine weite graduirte Glasröhre, welche mit ihrem offenen Ende in eine eiserne, mit einem eisernen Hahn r versehene Fassung eingekittet ist. An die Röhre t ist seitlich eine engere, gleichfalls graduirte Glasröhre s angelöthet, wie man in der Figur sieht. Nachdem der ganze Apparat mit Quecksilber gefüllt worden ist, wird der Hahn r geöffnet. In dem Maasse nun, in welchem hier Quecksilber ausläuft, sinkt das Niveau desselben in der Röhre s allmälig bis v, und von dem Augenblicke an werden bei fortdauerndem Ausfliessen des Quecksilbers durch r Luftblasen bei v in die Röhre t eindringen.

Fig. 128.

Auf diese Weise wird die Röhre t ungefähr zur Hälfte mit Luft gefüllt; damit aber diese durch die Röhre s eindringende Luft vollkommen trocken sei, muss man am oberen Ende von s ein Chlorcalciumrohr befestigen, so dass alle in den Apparat eintretende Luft erst durch dieses hindurchstreichen muss.

Nachdem so der obere Theil von t mit trockener Luft gefüllt ist, wird r geschlossen und in s so viel Quecksilber nachgefüllt, dass es in beiden Röhren gleich hoch steht, dass also die in t eingeschlossene Luft gerade unter dem Drucke der Atmosphäre steht.

Nachdem man sich nun den Theilstrich gemerkt hat, bis zu welchem das Quecksilber gerade in t steht (wir wollen ihn mit n bezeichnen), bringt man einige Tropfen Wasser in die Röhre s

und öffnet den Hahn *r* so lange, bis etwas von diesem Wasser in das Rohr *t* eingedrungen ist.

Nachdem nun der Apparat so lange gestanden hat, dass die Spannkraft der Wasserdämpfe im obern Theil des Rohres *t* ihr Maximum erreicht hat, muss man in das Rohr *s* eine Quantität Quecksilber nachgiessen, um zu bewirken, dass sein Spiegel im Rohre *t* wieder bei *n* steht. Es wird dies der Fall sein, wenn die Höhe, um welche sich die Quecksilbersäule im Rohre *s* über den Punkt *n* erhebt, gleich ist der Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes, wie dieselbe in der Tabelle auf Seite 192 für die herrschende Temperatur angegeben ist. Für eine Temperatur von 20° C. wird also die Höhe dieser Quecksilbersäule 17·39 Millimeter betragen.

Statt des Wassers kann man zu dem Versuche mit dem Apparate Fig. 128 auch Weingeist oder Aether anwenden.

Régnault hat mittelst eines Apparates, der sich von dem in Fig. 120 (S. 182) abgebildeten nur dadurch unterschied, dass statt des Barometerrohres *b* ein zweischenkliges Manometer angewendet wurde, das Dalton'sche Gesetz einer genauen Prüfung unterzogen. Er bestimmte die Spannung des im Ballon eingeschlossenen trockenen Gases und dann nach dem Zersprengen des Kügelchens die Spannung des Gases sammt dem Wasserdampf.

Dabei stellte sich heraus, dass die Spannkraft des Dampfes im gaserfüllten Raum stets um eine Kleinigkeit geringer war, als im gasleeren Raume. Viel auffallender zeigte sich diese Differenz bei flüchtigeren Flüssigkeiten. Während sie beim Wasserdampf nur ungefähr 0·6 mm betrug, erreichte sie beim Aetherdampf bis zu 36 mm. Nach Régnault's Erklärung, welche durch anderweitige Versuche von Herwig (Pogg. Ann. Bd. CXXXVII) gestützt wird, kommt dies daher, dass die Gefässwände auf ihrer Oberfläche Dampf verdichten, welcher im gaserfüllten Raume nicht rasch genug erneuert wird. Im gasleeren Raume zeigt sich dieser Einfluss nach Herwig zwar auch, aber in geringerem Grade. Da der verdichtete Dampf immer wieder abfliesst, so erneuert sich die verdichtende Fläche und es kommt so zu einer fortwährenden Destillation.

Wenn es sich nur um Vorlesungsversuche handelt, so kann man Régnault's Versuchsanordnung nach Babo in der Weise vereinfachen, wie dies Fig. 129 (a. f. S.) zeigt. Der Aether wird in ein dünnwandiges Glaskügelchen von 10 bis 15 mm Durchmesser eingeschmolzen, dieses in das Glasgefäss *A* gebracht und nach der Verbindung mit dem Manometer der Druck der Luft abgelesen. Nach dem Zerschellen des Kügelchens steigt langsam das Manometer und die endliche Ablesung giebt die Spannkraft des Gemenges aus Luft und Dampf.

Sehr einfach lässt sich diese Erscheinung auch mit Hülfe des Fig. 130 (a. f. S.) dargestellten, von Frick angegebenen Apparates nachweisen. Das Gefäss *A* ist durch einen wohl schliessenden Kork verschlossen, in

welchem zwei Glasröhren *mm* und *nn* stecken, von denen die eine *mm* so gebogen ist, dass sie als Manometer dienen kann. Nachdem mittelst

Fig. 129.



Fig. 130.



eines Chlorcalciumrohrs und einer Luftpumpe das Gefäss *A* mit vollkommen trockener Luft gefüllt ist, wird eine entsprechende Menge Quecksilber in das Manometerrohr *mm* gegossen, durch das Rohr *nn* einige Tropfen Wasser in das Gefäss eingebracht und sobald dies geschehen, ist das Rohr *nn* luftdicht verschlossen. Alsbald beginnt das Manometer zu steigen und so die Spannkraft des in *A* sich bildenden Dampfes anzuzeigen.

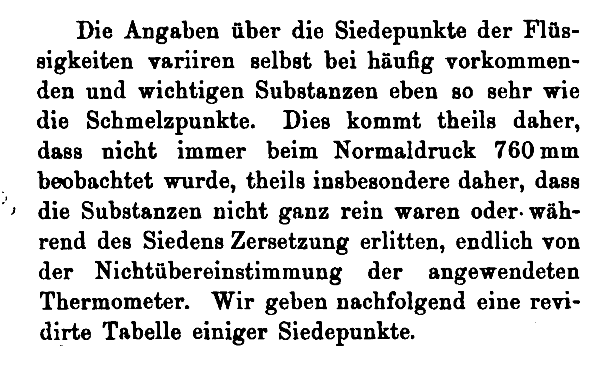
Wenn es sich nicht um genaue Messung handelt, kann man bei Anwendung von Weingeist anstatt des Wassers die Austrocknung des Gefässes *A* unterlassen.

43 **Siedepunkte der Flüssigkeiten.** Unter dem normalen Siedepunkt einer Flüssigkeit versteht man jene Temperatur, bei welcher das Maximum der Spannkraft ihrer Dämpfe 760 mm beträgt. Mit dieser Definition stimmt im normalen Falle die andere überein, es sei diejenige Temperatur, welche die Flüssigkeit oder besser ihr Dampf besitzt, wenn sie unter einem Drucke von 760 mm siedet.

Um den normalen Siedepunkt einer Flüssigkeit zu ermitteln, kann man denselben Apparat anwenden, den man auch gebraucht, um den Siedepunkt des Wassers an einem Thermometerrohre zu markiren. Wenn

nur geringe Flüssigkeitsmengen zu Gebote stehen, kann man denselben auch durch den Fig. 131 abgebildeten Apparat ersetzen oder auch durch den Fig. 132, wenn man die Flüssigkeit wieder gewinnen will.

Fig. 131.



Die Angaben über die Siedepunkte der Flüssigkeiten variiren selbst bei häufig vorkommenden und wichtigen Substanzen eben so sehr wie die Schmelzpunkte. Dies kommt theils daher, dass nicht immer beim Normaldruck 760 mm beobachtet wurde, theils insbesondere daher, dass die Substanzen nicht ganz rein waren oder während des Siedens Zersetzung erlitten, endlich von der Nichtübereinstimmung der angewendeten Thermometer. Wir geben nachfolgend eine revidirte Tabelle einiger Siedepunkte.

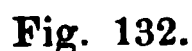
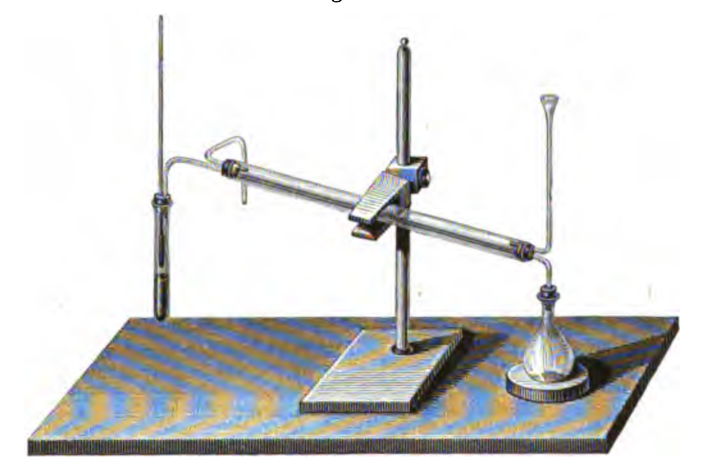


Fig. 132.



Substanz	Siedepunkt
Aceton	56·3
Aether bei 760mm nach Régnault	34·87
Aldehyd	20·8 bis 21·8
Alkohol, absol.	78·4
Ameisensäure	100·0
Amylalkohol	131
Ammoniak, wasserfreies, nach Régnault bei 760mm	— 38·5
„ nach Bunsen bei 749·3 mm	— 33·7
Anilin	182
Benzol	80·4
Brom nach Stas bei 759·7 mm	63·0
„ „ Andrews bei 760mm	58
„ „ Landolt „ 760·1 mm	58·6
Cadmium	720
Chlor nach Régnault bei 760 mm	— 33·6
Chloräthyl	11 bis 12·5
Chloroform	60·5
Cyangas	— 18
Essigsäure	117·3
Jod nach Gay-Lussac	175 bis 180
„ „ Stas über	200
Kohlensäure nach Faraday	— 78
„ „ Pictet	— 80
Methylalkohol	65·5
Phosphor	290?
Quecksilber nach Régnault	358·5
Salpetersäure, wasserfreie	45 bis 50
„ I. Hydrat, nach Mitscherlich	86
„ mit 68 Proc.	120

Substanz	Siedepunkt
Schwefel, nach Régnault bei 760 mm	448·4
Schwefelkohlenstoff, nach Kopp bei 760 mm	47
„ „ Gay-Lussac bei 760 mm .	46·6
„ „ Régnault „ „ .	46·2
„ „ Pierre „ 755·8 mm	47·9
Schwefelsäure, wasserfreie, nach Schultz-Sellack .	46
„ Monohydrat nach Hämmerle	317·35
„ Bihydrat „ „	228·10
„ Trihydrat „ „	178·72
Schweflige Säure nach Régnault	— 10·08
Silber siedet im Knallgasgebläseofen	
Stickoxydul nach Faraday	— 87·2
„ „ Pictet	— 92
Terpentinöl	157
Zink, nach Deville bei 759·5 mm	1039
„ „ Troost „ 761·2 mm	1040
„ „ Weinhold bei 718·9 mm	1035
Zinnchlorid	120

Abnorme Erscheinungen beim Sieden, Siedeverzüge, Leidenfrost'sches Phänomen. Nicht immer beginnt eine Flüssigkeit genau bei jener Temperatur zu sieden, bei welcher ihr Dampf den Atmosphärendruck überwinden kann. Man beobachtet vielmehr oft, insbesondere in Gefässen aus Glas oder Porcellan, eine Verzögerung des Siedens. Die Temperatur steigt dann allmälig etwas höher als der Siedepunkt und das Sieden tritt dann stossweise oder gar explosionsartig ein. Unmittelbar nachher ist die Temperatur auf den normalen Siedepunkt gesunken, um nun wieder anzusteigen. Solche „Siedeverzüge“ oder „Ueberhitzungen“ werden verhindert durch alle jene Mittel, welche eine wenn auch noch so geringe Zufuhr von Gasblasen ins Innere der Flüssigkeit bewirken. Eingetauchte feste, insbesondere poröse Kör- 44

per, Platindraht, Sand, Kohlenstückchen, Holzspäne, wirken nur durch die adhärirende Luft, welche frei wird, denn sie hören nach einiger Zeit zu wirken auf, werden aber wieder wirksam, wenn sie eine Zeit lang an der Luft gelegen haben. Ausgeglühter Platindraht ist unwirksam. Einleiten eines Luftstroms, Gasentwickelung durch Elektrolyse, heben am sichersten den Siedeverzug auf. Befördert wird der Siedeverzug durch längeres Sieden, bis alle absorbirte Luft ausgetrieben ist, durch Anwendung solcher Glasgefässe, in welchen zuvor durch Kochen mit Schwefelsäure allfällige Rauhigkeiten entfernt wurden, durch Verminderung des Druckes oder Wegnahme aller Luft etc.

Luftfreies und in luftleeren Röhren enthaltenes Wasser kommt erst bei sehr hohen Temperaturen ins Sieden. Donney erwärmte einen Wasserhammer (das ist eine luftleere, mit ausgekochtem Wasser theilweise gefüllte, zugeschmolzene Glasröhre) bis auf 150°, ohne dass das Wasser ins Kochen gerieth, welches sich aber nun explosionsartig einstellte und das Glasgefäss zertrümmerte.

Man suchte diese Erscheinung durch eine Adhäsion der Flüssigkeit zur Gefässwand zu erklären.

Nach Dufour kann eine Flüssigkeit weit über den normalen Siedepunkt erwärmt werden, ohne ins Sieden zu gerathen, wenn sie ringsum von einer andern Flüssigkeit umgeben ist. Wird Wasser tropfenweise zu 105° bis 110° heissem Leinöl gesetzt, so fallen die Wassertropfen langsam durch das Oel, ohne Dampfbildung zu zeigen, welche erst und zwar lebhaft eintritt, wenn der Tropfen mit dem Boden des Gefässes in Berührung kommt. Durch Zusatz von etwas fettem Oel zu Nelkenöl lässt sich eine Flüssigkeit erhalten, in welcher Wasserkugeln von 1 bis 10 mm Durchmesser frei schweben. Bei vorsichtigem Erwärmen kann die Temperatur auf 120° bis 170° gesteigert werden, ohne dass die Wasserkugeln ins Kochen kommen. Dies tritt aber mit Heftigkeit ein, sobald ein solcher überhitzter Wassertropfen mit einem festen Körper, etwa mit einem Glas- oder Holzstab, in Berührung kommt.

In ähnlicher Weise lässt sich Chloroform (für sich allein bei 61° siedend) in passend concentrirter Chlorzinklösung auf 90° bis 100° erwärmen, ohne ins Sieden zu gerathen.

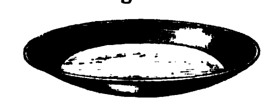
Die Siedeverzüge sind oft der Grund unrichtiger Siedepunktsbestimmungen. Man hat deshalb bei diesen durch die angegebenen Mittel jene Fehlerquelle zu vermeiden. Bei allen jenen Flüssigkeiten, welche durch das Verdampfen nicht ihre Zusammensetzung ändern, ist es deshalb vorzuziehen, das Thermometergefäss nicht in die Flüssigkeit, sondern nur in ihren Dampf zu tauchen.

Eine andere Abnormität ist unter dem Namen des Leidenfrost'schen Phänomens bekannt.

Die meisten Flüssigkeiten zeigen, mit heissen Metallen in Berührung gebracht, die eigenthümliche Erscheinung, dass sie nicht zum eigentlichen Sieden kommen. Man kann den Versuch leicht anstellen, wenn

man eine Metallschale (von Silber, Kupfer oder Platin) über einem Gasbrenner bis zum Rothglühen erhitzt und dann mittelst einer Pipette einige Tropfen Wasser in die glühende Schale laufen lässt. Die Flüssigkeit rundet sich ab wie Quecksilber in einem Glasgefässe, Fig. 133; sie nimmt eine rasche drehende Bewegung an, ohne ins Kochen zu kommen; auch verliert sie nur langsam an Volumen. Wenn die Flamme des Brenners gross genug ist, um ein lebhaftes Glühen der Metallschale zu erhalten, so kann man nach und nach eine ziemlich beträchtliche Menge Wasser in die Schale giessen, ohne dass es ins Sieden kommt. Wenn man aber die Flamme unter der Schale auslöscht und diese etwas erkalten lässt, so beginnt das Wasser plötzlich mit der grössten Heftigkeit zu kochen, so dass es nach allen Richtungen hin fortgeschleudert wird. Diese Erscheinung wurde zuerst von Leidenfrost beobachtet, daher der Name des Leidenfrost'schen Tropfens.

Fig. 133.



Die Ursache dieses sonderbaren Phänomens ist wohl keine andere, als dass das glühende Metall vom Wasser nicht benetzt wird, dass also die Berührung zwischen dem heissen Metall und der Flüssigkeit nicht innig genug ist, um einen merklichen Uebergang der Wärme vom Metall zum Wasser zu gestatten. Bei abnehmender Hitze stellt sich die Berührung wieder her, daher die heftige plötzliche Dampfbildung.

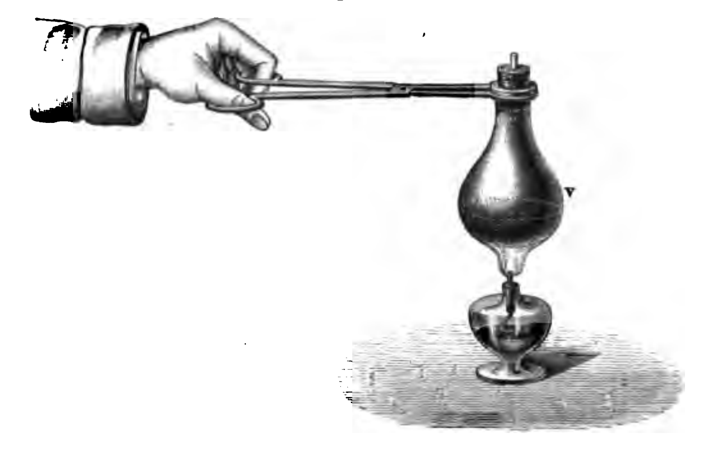
Auch unter anderen Umständen, bei beträchtlicheren Massen, ist diese Erscheinung beobachtet worden, z. B. im Papinianischen Topfe und in Kesseln von Dampfmaschinen; sie ist die Ursache gefährlicher Explosionen. Wenn nämlich die Oberfläche des Wassers in einem Dampfkessel so weit gesunken ist, dass ein Theil der Feuerfläche nicht mehr mit Wasser in Berührung ist, so kann das Metall an dieser Stelle glühend werden. Wenn nun von Neuem Wasser in den Kessel zufliesst, so sind die Bedingungen zum Leidenfrost'schen Phänomen gegeben; einige Zeit bleibt das Wasser mit der glühenden Fläche in Berührung, ohne hier zu kochen; nachdem aber die Kesselwände sich etwas abgekühlt haben, beginnt auf einmal die Dampfbildung mit solcher Heftigkeit, dass die Dämpfe nicht einmal durch das geöffnete Sicherheitsventil schnell genug entweichen können; es erfolgt eine Explosion.

Man kann dieses Experiment im Kleinen mittelst eines recht dickwandigen Kolbens aus Kupfer von ungefähr 6 cm Durchmesser (Fig. 134 a. f. S.) zeigen. Nachdem man denselben am Boden nahe zum Glühen erhitzt hat, träufelt man vorsichtig siedend heisses Wasser hinein, bedeckt die Mündung lose mit einem durchbohrten Pfropfen und entfernt die Flamme. Nach einiger Zeit erfolgt plötzlich eine explosive Dampfbildung, welche den Pfropfen wegschleudert.

Eine andere gewissermaassen umgekehrte Art dieses Versuches besteht darin, dass man eine zum starken Glühen erhitzte kupferne oder besser noch silberne Kugel von etwa 4 cm Durchmesser an einem Drahte

in siedend heisses Wasser einhängt. Gegen Erwartung erfolgt anfangs kein Zischen und Herumschleudern des Wassers, sondern es bildet sich


Fig. 134.



unter leichtem Wallen des letzteren um die Kugel herum eine Dampfhülle, welche die Berührung mit dem glühenden Metalle verhindert. Nach einigen Minuten wird das Wallen heftiger und endlich im Momente, wo Berührung erfolgt, tritt stürmische Dampfbildung ein.

Eine besondere Aufmerksamkeit hat Boutigny diesem Gegenstande zugewendet, welcher seine hierher gehörigen Versuche sowohl wie auch seine theoretischen Ansichten darüber in einem besonderen Werke (*Etudes sur les corps à l'état sphéroidal*, 3. Aufl., Paris 1857) veröffentlicht hat.

Nach Boutigny lässt sich das Leidenfrost'sche Phänomen mit allen Flüssigkeiten, der frühern Meinung entgegen, sogar mit fetten Oelen, z. B. dem Ricinusöl, hervorbringen; jedoch muss die Temperatur der Schale um so höher sein, je höher die Temperatur liegt, bei welcher eine Verflüchtigung der Flüssigkeit stattfindet. Während der Versuch in einer erhitzten Porcellanschale mit Wasser nicht leicht gelingt, ist dies mit Aether ohne alle Schwierigkeit der Fall; mit flüssiger schwefliger Säure gelingt er in einem Platintiegel, welcher in kochendes Wasser eingetaucht ist, dessen Temperatur also 100° nicht übersteigt. Aether bildet selbst auf heissem Wasser einen Leidenfrost'schen Tropfen. Wie gering der Zufluss von Wärme aus dem heissen Metall in die in Form eines grossen Tropfens auf ihm spielende Flüssigkeit ist, geht daraus hervor, dass selbst Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unter 0° liegt, wie z. B. schweflige Säure, auf eine heisse Metallfläche geträufelt, auf derselben einen ruhig spielenden Tropfen bilden, welcher nicht siedet, sondern nur allmälig verdampft. Die Temperatur der flüssigen schwefligen Säure ist unter diesen Umständen natürlich sehr gering,

weil sonst augenblickliches Sieden eintreten müsste; fügt man einige Tropfen Wasser hinzu, so werden dieselben augenblicklich in Eis verwandelt.

Wenn wasserfreie schweflige Säure einen Leidenfrost'schen Tropfen in einem Platintiegel bildet, welcher in kochendes Wasser eingesenkt ist, so absorbirt sie rasch Wasserdampf, und während die schweflige Säure verdampft, ist nach kurzer Zeit das absorbirte Wasser in Eis verwandelt.

Nach Boutigny befindet sich die Flüssigkeit in solchen Fällen in einem von dem normalen abweichenden Zustande, welchen er als sphäroidalen Zustand bezeichnet.

Einige Physiker betrachten als Ursache der im vorigen Paragraphen besprochenen Tropfenbildung auf heissen Flächen eine Dampfschicht, welche sich alsbald zwischen dem Metall und der Flüssigkeit bilden soll, welche die Berührung hindert und dadurch den Uebergang der Wärme erschwert. Andere dagegen sind der Ansicht, dass das heisse Metall abstossend auf die Flüssigkeit wirke.

Für das Getrenntsein des Leidenfrost'schen Tropfens von seiner Unterlage spricht auch die Beobachtung Poggendorff's, dass der elektrische Strom zwischen beiden nicht übergehe; Buff hat jedoch gezeigt, dass bei grösseren Tropfen gut leitender Flüssigkeiten der elektrische Strom zwar bedeutend geschwächt, aber doch nicht vollkommen unterbrochen werde (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII).

Buff führt das Leidenfrost'sche Phänomen auf die Verminderung der Adhäsion bei der Erhöhung der Temperatur zurück. Ueberwiegt bei der Erhitzung die Cohäsion der Flüssigkeitstheilchen unter sich über die Adhäsion an den Gefässwänden, so muss nach den Capillaritätsgesetzen die Benetzung aufhören und der Tropfen entstehen. Eine Flüssigkeit in Tropfenform steht aber mit der Unterlage, auf welcher sie ruht, nicht in so inniger Berührung wie beim Zustande der Benetzung.

Leidenfrost'sche Tropfen von mässiger Ausdehnung in flachen Metallschalen (wie Fig. 133, S. 209) erzeugt, nehmen eine eigenthümliche sternförmige Gestalt an; dieselbe erklärt sich dadurch, dass die an der untern Fläche erzeugten Dämpfe nicht ganz frei hervortreten können, sondern sich gleichsam Auswege bohren und daher die Flüssigkeit in diesen Richtungen vor sich herdrängen müssen, wodurch sich dann der Tropfen nothwendiger Weise an anderen Stellen einbiegen muss.

In seinem oben citirten Werke bringt Boutigny einen Versuch in Erinnerung, welchen die Arbeiter in Metallgiessereien öfters ausführen, dass sie nämlich die befeuchtete Hand für einige Momente in geschmolzenes Gusseisen oder in geschmolzene Bronze eintauchen, ohne sich zu verbrennen. Im 78. Bande von Poggendorff's Annalen berichtet Plücker über gelungene Wiederholungen dieses Versuchs.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch dieser merkwürdige Versuch in das Gebiet des Leidenfrost'schen Phänomens gehört.

45 **Einfluss aufgelöster Substanzen auf den Siedepunkt.** Der Siedepunkt der Flüssigkeiten erleidet durch Substanzen, welche nur mechanisch in demselben suspendirt sind, keine Veränderung; eine solche Veränderung tritt aber ein, wenn sich die Theilchen des fremden Körpers chemisch mit der Flüssigkeit verbinden. Alle löslichen Salze z. B. erhöhen die Temperatur des Siedepunktes des Wassers. Der Dampf, welcher sich aus solchen Lösungen bildet, ist aber, von mechanisch mitgerissenen Theilen abgesehen, eben so rein, als ob er aus reinem Wasser sich gebildet hätte.

Die folgende Tabelle enthält nach den Versuchen von Legrand die Siedepunkte einiger gesättigter Lösungen.

Namen der Lösungen	Siedepunkte	Quantität des Salzes, welche 100 Theile Wasser sättigt
Chlorsaures Kali	104·2	61·5
Chlorbarium	104·4	60·1
Kohlensaures Natron	104·6	48·5
Phosphorsaures Natron	106·5	113·2
Chlorkalium	108·3	59·1
Chlornatrium	108·4	41·2
Salzsaures Ammoniak	114·2	88·9
Neutrales weinsteinsaures Kali	114·67	269·2
Salpetersaures Kali	115·9	335·1
Chlorstrontium	117·6	117·5
Salpetersaures Natron	121·0	224·8
Essigsaures Natron	124·37	209·0
Kohlensaures Kali	133·0	205·0
Salpetersaurer Kalk	151·0	362·2
Essigsaures Kali	169·0	798·2
Chlorcalcium	179·5	325·0

Legrand hat sich nicht damit begnügt, die Siedepunkte der gesättigten wässerigen Lösungen zu bestimmen, sondern er machte auch zahlreiche und genaue Versuche, um die Salzmenge auszumitteln, welche man zu 100 Theilen Wasser setzen muss, damit der Siedepunkt um eine bestimmte Anzahl von Graden erhöht wird. Die folgende Tabelle giebt einen Auszug aus seiner Arbeit.

Erhöhung der Siedetemperatur in Graden	Salpetersaures krystallisirtes Ammoniak	Chlorcalcium	Essigsaures Kali	Salpetersaurer Kalk	Kohlensaures Kali	Essigsaures Natron	Salpetersaures Natron	Chlorstrontium
1	10·0	10·0	10·5	15·0	13·0	9·9	9·3	16·7
2	20·5	16·5	20·0	25·3	22·5	17·6	18·7	25·2
3	31·3	21·6	28·6	34·4	31·0	23·1	28·2	32·1
4	42·4	25·8	36·4	42·6	38·8	30·5	37·9	37·9
5	53·8	29·4	43·4	50·4	46·1	36·7	47·7	43·4
6	65·4	32·6	49·8	57·8	53·1	42·9	57·6	48·8
7	77·3	35·6	55·8	64·9	59·6	49·3	67·7	54·0
8	89·4	38·5	61·6	71·8	65·9	55·8	77·9	59·0
9	101·9	41·3	67·4	78·6	71·9	62·4	88·3	63·9
10	114·9	44·0	73·3	85·3	77·8	69 2	98·8	68·9
11	128·4	46·8	79·3	91·9	83·0	76·2	109·5	74·1
12	142·4	49·7	85·3	98·4	88·2	83·4	120·3	79·6
13	156·9	52·6	91 4	104·8	93·2	90·9	131·3	85·3
14	172·0	55·6	97·6	111·2	98·0	98·8	142·4	91·2
15	188·0	58·6	103·9	117·5	102·8	107·1	153·7	97·5
16	204·4	61·6	110·3	123·8	107·5	115·8	165·2	104·0
17	221·4	64·6	116·8	130·0	112·3	125·1	176·8	110·9
18	238·8	67·6	123·4	136·1	117·1	134·9	188·6	
19	256·8	70·6	130·1	142·1	122·0	145·2	200·5	
20	275·3	73·6	136·9	148·1	127·0	156·1	212·6	
22	314·0	79·8	150·8	160·1	137·0	179·3		
24	354·0	86·0	165·1	172·2	147·1	204·5		
26	396·0	92·2	180·1	184·5	157·3			
28	440·2	98·4	196·1	197·0	167·7			
30	487·4	104·6	213·0	209·5	178·1			
32	537·3	110·9	230·6	222·2	188·8			
34	590·0	117·2	248·7	235·1	199·6			
36	645·0	123·5	267·5	248·1				
38	705·5	129·9	287·3	261·3				
40	770·5	136·3	308·3	274·7				
42	840·6	142·8	330·8	288·4				
44	915·5	149·4	354·9	302·6				
46	995·5	156·2	380·6	317·4				
48	1081·5	163·2	407·9	333·2				
50	1173·5	170·5	436·9	351·2				
52	1273·0	178·1	467·6					
54	1383·0	186·0	500·0					
56	1504·0	194·3	534·1					
58	1637·0	203·0	569·9					
60	1775·0	212·1	607·4					
62	1923·0	221·6	646·6					
64	2084·0	231·5	687·6					
66	„	241·9	730·4					
68	„	252·8	775·0					
70	„	264·2						
72	„	276·1						
74	„	288·5						
76	„	301·4						
78	„	314·8						
80	„							

Erhöhung der Siedetemperatur in Graden	Salpetersaures Kali	Neutrales weinsteinsaures Kali	Ammoniaksalz	Chlornatrium	Chlorkalium	Phosphorsaur. Natron	Kohlensaures Natron	Chlorbarium	Chlorsaures Kali
1	12·2	26·9	7·8	7·7	9·0	23·0	14·4	19·6	14·64
2	26·4	47·2	13·9	13·4	17·1	42·8	26·7	32·5	29·28
3	42·2	65·0	19·7	18·4	24·5	60·6	36·8	44·5	43·92
4	59·6	82·3	25·2	23 1	31 4	76·8	44·7	56·0	58·56
5	78·3	100·1	30·5	27·7	37·8	91·8			
6	98·2	118·5	35·7	31·8	44·2	106·1			
7	119·0	137·3	41·3	35·8	50·5				
8	141·6	156·5	47·3	39·7	56·9				
9	163·0	176·1	53·5						
10	185·9	196·2	59·9						
11	209·2	216·8	66·4						
12	233·0	237·9	73·3						
13	257·6	259·5	80·5						
14	283·3	281·6	88·1						
15	310·2								
16	336·0								

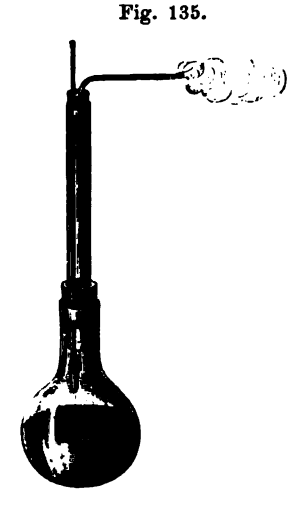
Rudberg hat durch genaue Versuche nachgewiesen, dass die Temperatur der aus einer siedenden Salzlösung sich entwickelnden Dämpfe vollkommen der Temperatur derjenigen Dämpfe gleich ist, welche unter gleichem Drucke aus reinem Wasser aufsteigen, die Temperatur der siedenden Salzlösung mag noch so viel die des siedenden Wassers übersteigen.

Man findet Rudberg's Behauptung stets bestätigt, wenn man nicht ganz besondere Vorkehrungen trifft. Wenn man sich z. B. des Siedegefässes der Fig. 135 bedient und das Thermometergefäss einige Centimeter von der Oberfläche der Salzlösung entfernt hält, so zeigt das Thermometer immer nur die Temperatur des siedenden reinen Wassers.

Régnault, Magnus und Wüllner bestritten jedoch die volle Richtigkeit des Rudberg'schen Satzes aus theoretischen Gründen und zeigten, dass das Thermometer nur deshalb den Siedepunkt des reinen Wassers gebe, weil sich sein Gefäss stets mit Tropfen destillirten Wassers bedeckt, welches daselbst mit seinem normalen Siedepunkt zum Verdampfen kommt. In grosser Nähe der Salzlösung und unter hinreichenden Vorsichtsmaassregeln bleibt das Thermometer trocken und zeigt dann auch wirklich eine höhere Temperatur. (Wüllner's Lehrbuch der Experimentalphysik II, S. 133 und 173.)

Die Erhöhung des Siedepunktes durch Salze, welche im Wasser aufgelöst sind, ist offenbar die Folge einer Anziehung, welche zwischen den Salz- und Wassertheilchen stattfindet, in Folge deren solche Salze ja auch die Wasserdämpfe aus einer feuchten Atmosphäre zu absorbiren vermögen; ferner hängt damit die Thatsache zusammen, dass die Spannkraft der Dämpfe, welche sich aus einer Salzlösung entwickeln, stets geringer ist als die Spannkraft der Dämpfe, welche sich unter sonst gleichen Umständen über reinem Wasser bilden.

Fig. 135.



Diesen letzten Punkt hat v. Babo zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht. Er stellte Dampfbarometer her, welche über dem Quecksilber statt des reinen Wassers eine Salzlösung enthielten und beobachtete die Spannkraft der über der Salzlösung bei verschiedenen Temperaturen sich bildenden Dämpfe.

Für eine Chlorcalciumlösung z. B., deren Siedepunkt 110° war, fand er bei den in der ersten Columne der Tabelle angegebenen Wärmegraden die in der zweiten Verticalreihe verzeichneten Werthe der Spannkraft, während die denselben Temperaturen entsprechende Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes sich in der dritten Columne findet.

Dividirt man die Zahlenwerthe der zweiten Columne durch die danebenstehenden Werthe der dritten, so erhält man die in der letzten Verticalreihe stehenden Quotienten, welche, den ersten etwa ausgenommen, sehr nahe gleich sind; zwischen der Spannkraft des Dampfes, welcher sich aus reinem Wasser, und der Spannkraft desjenigen, welcher sich unter sonst gleichen Umständen aus einer Salzlösung entwickelt,

Temperatur	Spannkraft des Wasserdampfes über		q
	der Chlorcalciumlösung	reinem Wasser	
19° C.	9	16·3	0·55
35	26·8	41·8	0·641
59	92·8	141·8	0·654
65	121·6	186·6	0·652
78	212	326·8	0·645
			Mittel: 0·648

besteht demnach ein constantes Verhältniss, welches sich jedoch mit der Natur des aufgelösten Salzes sowohl als auch mit dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit ändert.

Bezeichnet man mit S die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes für eine bestimmte Temperatur, mit S' die Spannkraft des Wasserdampfes, welcher sich bei der gleichen Temperatur über einer Salzlösung bildet, so ist also nach v. Babo's Versuchen

$$S' = q\,S,$$

wo q einen Factor bezeichnet, welcher jedenfalls kleiner ist als 1, welcher aber von einem Salz zum andern variirt.

Auch Wüllner (Lehrbuch II, 170) hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt. Bezeichnet man mit v die Verminderung, welche die Spannkraft des Wasserdampfes durch den Salzgehalt der Lösung erfährt, so ist

$$S' = S - v.$$

Für einige Salze, z. B. für Kochsalz, Glaubersalz etc. ist die Spannkraftsverminderung einfach der Spannkraft S proportional, also $v = a\,S$, oder

$$S' = S\,(1 - a),$$

was mit dem Babo'schen Gesetz übereinstimmt, da ja in der Wüllner'schen Formel der constante Factor nur in etwas anderer Gestalt auftritt ($1 - a$ statt q). Für gewisse Salze aber, wie z. B. für Kalisalpeter, nimmt die Verminderung v in rascherem Verhältniss zu als die Spannkraft S, so dass

$$v = a\,S + b\,S^2$$

zu setzen ist, für andere Salze dagegen, wie beim schwefelsauren Kali, nimmt v in weniger raschem Verhältniss zu als S, so dass

$$v = aS - bS^2$$

gesetzt werden muss.

Ferner fand Wüllner, dass der Werth von v der Menge der aufgelösten Substanz proportional ist, so fand er z. B. für

10	Theile	Kochsalz	in	100	Wasser	$v = 0{\cdot}06$
20	„	„	„	„	„	$v = 0{\cdot}12$
30	„	„	„	„	„	$v = 0{\cdot}18.$

Die Thatsache, dass der aus einer siedenden Salzlösung aufsteigende Dampf eine geringere Spannung hat, als der bei derselben Temperatur aus reinem Wasser aufsteigende, zeigt uns, dass der Begriff „gesättigter Dampf", je nachdem man ihn definirt, ein absoluter oder ein relativer ist.

Definirt man gesättigten Dampf als jenen, welcher für seine Temperatur das Maximum der Spannkraft besitzt, oder, was dasselbe sagen will, jenen Dampf, der die Temperatur besitzt, für welche die vorhandene Spannkraft die höchstmögliche ist, so ist diese Definition unzweideutig, denn es kann nur ein bestimmter Dampfzustand darunter gemeint sein.

Geht man aber auf die ursprüngliche Bedeutung des Wortes „gesättigt" zurück, so kann man auch definiren: „Gesättigter Dampf ist jener, der aus der Flüssigkeit, aus welcher er entstanden, Nichts mehr aufzunehmen vermag." Für Dampf, der aus reinem Wasser entstanden, fallen beide Definitionen zusammen. Gegenüber einer Salzlösung aber wird die zweite Definition zu einer relativen. Denn derselbe Dampf, der für eine concentrirte Salzlösung gesättigt ist, ist bei derselben Temperatur für eine verdünnte Lösung desselben Salzes und noch mehr für reines Wasser überhitzt. Es giebt bei derselben Temperatur im Allgemeinen für jede andere Salzlösung einen gesättigten Dampf mit anderer Spannung. Bei 760 mm entwickelter Dampf von 100° ist daher einer Salzlösung gegenüber übersättigt und giebt an dieselbe Wasser ab, indem er sich in relativ gesättigten Dampf verwandelt. Nicht so ein aus der siedenden Salzlösung entwickelter Dampf, derselbe ist bereits relativ gesättigt, kann also an dieselbe Lösung kein Wasser abgeben. (Man sehe hierüber meine Bemerkungen in den Berichten der deutsch. chem. Ges. Jahrgang 1877, S. 463, wo ich auch einen Versuch gemacht, die Benetzung des Thermometers durch Vorstellungen aus der kinetischen Gastheorie zu erklären.)

Aehnlich wie Lösungen fester Körper verhalten sich auch solche Gemische, welche sich als lose Verbindungen zweier Flüssigkeiten auffassen lassen, z. B. Schwefelsäure und Wasser. Der Dampf der flüchtigern Flüssigkeit entweicht als ein überhitzter. Wir machen hier auch auf die Analogie mit dem Erstarren von Lösungen aufmerksam.

Beim Erstarren der verdünnten Lösungen scheidet sich zuerst reines Wasser als Eis ab, bis die Zusammensetzung des „Kryohydrats" erreicht ist, dann wird bei constanter Erstarrungstemperatur ein Product von constanter Zusammensetzung abgeschieden. (Siehe §. 31.)

Beim Sieden verdünnter Schwefelsäure scheidet sich zuerst reines Wasser als Dampf ab, bis eine gewisse concentrirtere Verbindung von Schwefelsäure und Wasser erreicht ist, dann wird bei constanter Siedetemperatur ein Product constanter Zusammensetzung abdestillirt.

Dieses Destillat ist, sowenig wie das Kryohydrat, eine eigentliche chemische Verbindung von stöchiometrischer Zusammensetzung. Die constante Zusammensetzung entsteht nur durch den Umstand, dass stets Mengen in constantem Verhältnisse abdestilliren.

Beim Erstarren der concentrirten Salzlösung scheidet sich zuerst Salz ab, bis die Zusammensetzung des Kryohydrats erreicht ist. Ebenso destillirt aus der ganz concentrirten Schwefelsäure zuerst wasserfreie Säure ab, bis die Zusammensetzung der unverändert destillirenden Säure (von ungefähr 98 Proc.) erreicht ist.

Eine hierher gehörige Erscheinung ist endlich folgende. Leitet man Wasserdampf von 100° in eine Salzlösung, so steigt deren Temperatur über 100° und nähert sich dem Siedepunkte der Salzlösung. Die Erklärung ist folgende: Der bei 100° eben gesättigte Wasserdampf ist der Salzlösung gegenüber ein übersättigter, er muss daher so lange an die Lösung Wasser abgeben, bis die von derselben aufsteigenden Wasserdämpfe denselben Druck ausüben, wie der zugeführte Dampf. Dies ist aber beim Siedepunkte der Lösung der Fall. Die zur Temperatursteigerung erforderliche Wärmemenge stammt aus der Verdampfungswärme (siehe den folgenden Paragraphen), welche aus dem condensirten Dampfe frei wird. Bei diesem Experimente können auch durch chemische Processe entwickelte Wärmemengen mit ins Spiel kommen. Es ist jedoch erweisbar, dass die Erscheinung auch bei solchen Salzen eintritt, deren auf 100° erhitzte Lösung beim Mischen mit siedend heissem Wasser Temperaturerniedrigung hervorbringt; auch solche Lösungen erhöhen nämlich beim Einleiten von Wasserdampf ihre Temperatur über 100°; es kann daher diese Erscheinung nicht etwa ausschliesslich auf die chemische Verbindungswärme zurückgeführt werden.

Verdampfungswärme. Wenn eine Flüssigkeit verdampft, so muss sie Wärme absorbiren; diese beim Verdampfen absorbirte Wärme ist für das Gefühl und das Thermometer eben so verschwunden, wie die Wärme, welche beim Schmelzen gebunden wird; sie wird daher auch latente Dampfwärme genannt. **46**

Dass bei der Dampfbildung Wärme gebunden wird, geht schon daraus hervor, dass die Temperatur einer Flüssigkeit während des Kochens unverändert bleibt. Die Temperatur des in einem offenen Gefässe siedenden Wassers bleibt 100°, wie sehr wir auch das Feuer verstärken

mögen; alle Wärme, welche man dem siedenden Wasser zuführt, dient nur dazu, das Wasser von 100° in Dampf von 100° zu verwandeln.

Das Binden der Wärme beim Verdampfen von Flüssigkeiten lässt sich leicht dem Gefühle merklich machen; man giesst nur einige Tropfen einer leicht verdampfenden Flüssigkeit, etwa Weingeist oder noch besser Schwefeläther, auf die Hand, so wird man ein Gefühl von Kälte haben, weil der Hand die zum Verdampfen der Flüssigkeit nöthige Wärme entzogen wird. Wenn man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle umwickelt, diese mit Schwefeläther betröpfelt und durch rasches Hin- und Herschwenken die Verdunstung beschleunigt, so sinkt das Thermometer bis unter den Gefrierpunkt.

Wenn wir an heissen Tagen in Zugluft treten, so fühlen wir alsbald eine erfrischende Kühle. Es ist dies keineswegs die Folge davon, dass uns der Zug kalte Luft zuführt; die an uns vorübergehende Luft mag, wie wir uns durch das Thermometer überzeugen können, sehr warm sein und der Zug bringt uns dennoch diese Abkühlung, weil er eine lebhafte Verdunstung auf der Haut erzeugt. Wir haben das Gefühl einer drückenden Schwüle selbst bei mässiger Temperatur, wenn wir uns in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre befinden, in welcher keine Verdunstung mehr stattfinden kann.

Die Alcarazzas, deren man sich in Spanien bedient, um Wasser und geistige Getränke kühl zu erhalten, sind poröse Thongefässe, welche der Verdunstung eine grosse Oberfläche bieten. Die im Inneren befindliche Flüssigkeit sickert durch die Wände durch, sie verdampft rasch in einer etwas bewegten Luft, namentlich wenn man diese Gefässe unter den Bäumen, an welchen sie aufgehängt sind, hin- und herschwingen lässt; auf diese Weise wird das Gefäss sammt der darin enthaltenen Flüssigkeit auf einer Temperatur erhalten, welche bedeutend tiefer ist, als die der umgebenden Luft.

Man kann den Versuch mit porösen Thonzellen machen, wie sie zu der Bunsen'schen Zinkkohlenkette gebraucht werden.

Die genauen Methoden zur Bestimmung der Grösse der Verdampfungswärme werden wir in dem Capitel über Calorimetrie kennen lernen. Hier wollen wir vorläufig nur einen Versuch beschreiben, der zur angenäherten Ausmittelung dienen kann.

In Fig. 136 stelle *a* einen Glaskolben vor, in welchem Wasser kochend erhalten wird; wenn nun die sich bildenden Dämpfe durch ein Glasrohr *b* in ein cylindrisches Gefäss *c* geleitet werden, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist, so werden die Dämpfe hier verdichtet; die Wärme also, welche bei der Bildung der Dämpfe in *a* gebunden wurde, muss in *c* wieder frei werden, wodurch das kalte Wasser in *c* allmälig erwärmt wird. Aus der hier hervorgebrachten Temperaturerhöhung kann man aber auf die Grösse der latenten Wärme der Dämpfe bei 100° schliessen.

Es sei die Wassermenge in c vor dem Versuche $= P$
" " " " " " nach " " $P + p$,
also p die Menge übergeführten Dampfes.

Es sei ferner die Temperatur in c vor dem Versuche $= t$
" " " " " " " nach " " t',
also $t' - t$ der Temperaturanstieg des Wassers in c.

Fig. 136.



Endlich sei die latente Dampfwärme bei 100°, d. h. die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Wasserdampf abgiebt, wenn sie bei 100° in Wasser von 100° verwandelt wird, durch den Buchstaben λ bezeichnet.

Es ist dann die von der ganzen Dampfmenge übergeführte Dampfwärme $= p\,\lambda$.

Ausserdem giebt das daraus entstandene Wasser von 100° noch ab eine Wärmemenge $= p\,(100 - t')$, da es ja am Ende des Versuches nur mehr die Temperatur t' besitzt.

Die gesammte übergeführte Wärmemenge beträgt demnach:

$$p\,\lambda + p\,(100 - t').$$

Von dem ursprünglich in c vorhandenen Wasser wurde aber, da es von t bis t' erwärmt wurde, aufgenommen die Wärmemenge:

$$P\,(t' - t).$$

Diese aufgenommene Wärmemenge muss gleich sein der übergeführten, vorausgesetzt, dass unterwegs keine Wärme verloren ging, also:

$$p\,\lambda + p\,(100 - t') = P\,(t' - t),$$

woraus

$$\lambda = \frac{P}{p}(t' - t) - (100 - t').$$

Es sei z. B. die in c ursprünglich vorhandene Wassermenge $P = 1\,l = 1000\,g$, die überdestillirte Wassermenge p sei 16·4 g.

Die Anfangstemperatur in c sei 10°, die Endtemperatur 20°, so hat man

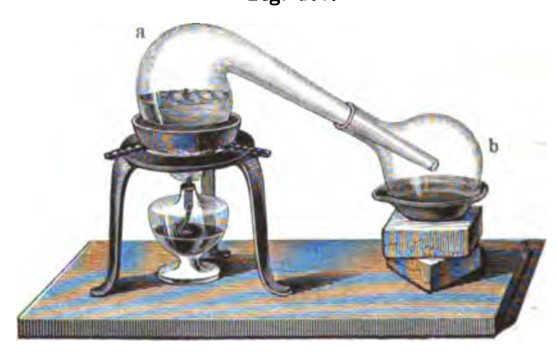
$$\lambda = \frac{1000 . 10}{16{\cdot}4} - (100 - 20) = 610 - 80 = 530.$$

Dieser Werth ist etwas zu klein, weil unterwegs schon ein Theil der Wärme unter Condensation von Dampf verloren geht und auch sonst der Versuch mehrere Fehlerquellen enthält. Der richtige von **Régnault** ermittelte Werth für λ ist 536·7, d. h. also, um 1 g Wasser von 100° (bei 760 mm Druck) in Dampf von 100° zu verwandeln, ist ebenso viel Wärme erforderlich, als man braucht, um 536·7 g Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen.

Bei der **Destillation** werden die in irgend einem Gefässe durch Erwärmung gebildeten Dämpfe an einen Ort geleitet, welcher durch kaltes Wasser beständig abgekühlt wird, wodurch dann die Dämpfe wieder condensirt, d. h. in tropfbare Flüssigkeit verwandelt werden.

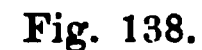
Eine der einfachsten Vorrichtungen zur Destillation ist die in Fig. 137 abgebildete. Die durch irgend welche fremde, weniger flüch-

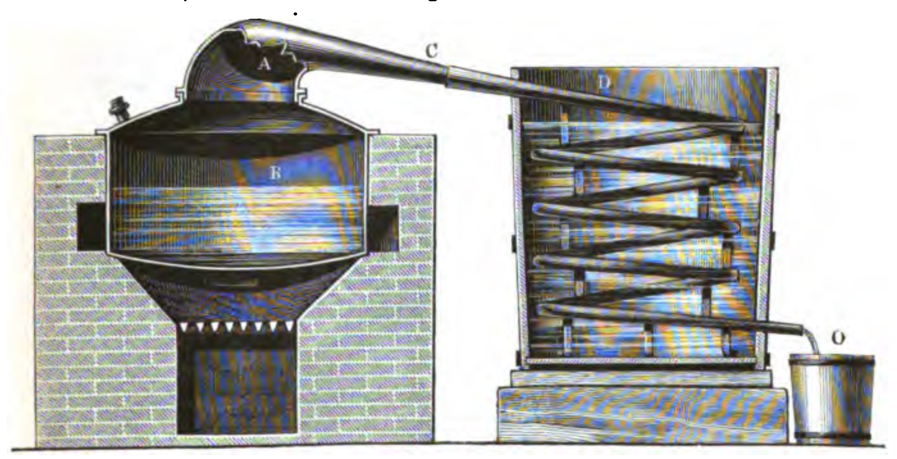
Fig. 137.



tige Substanzen verunreinigte Flüssigkeit, welche durch Destillation gereinigt werden soll, wird in der Retorte a erwärmt, deren Hals in der Vorlage b steckt. Diese Vorlage wird dadurch kühl gehalten, dass sie in einer Schale mit kaltem Wasser liegt. Der besseren Abkühlung wegen wird auch Löschpapier oder ein Leinwandlappen auf die Vorlage gelegt und auf diesen fortwährend kaltes Wasser getröpfelt. Die in der Retorte a gebildeten Dämpfe werden theils schon in dem Halse der Retorte, theils in der Vorlage selbst verdichtet und sammeln sich in der letztern.

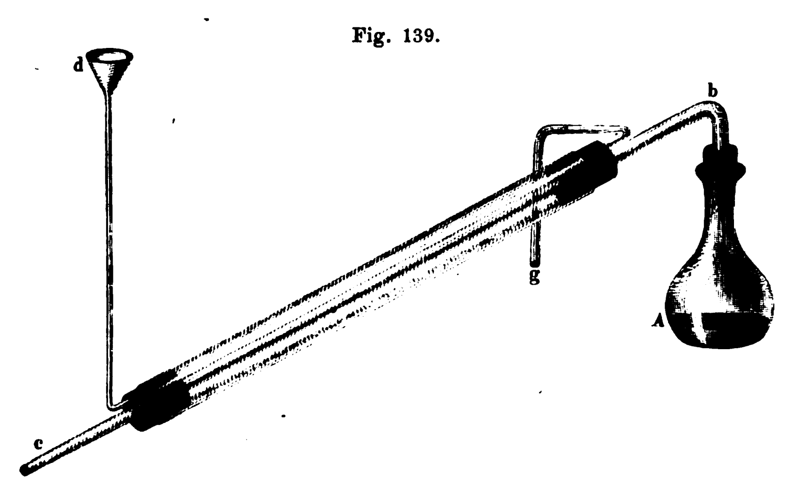
Fig. 138 stellt einen Apparat dar, wie er zu Destillationen in grösserem Maassstabe gebraucht wird. Das Gemisch, aus welchem eine


Fig. 138.



Flüssigkeit durch Destillation gewonnen werden soll, befindet sich in der meist aus Kupferblech verfertigten Blase *B*. Auf dieser sitzt der Helm *A*, welcher mit einem in das Kühlrohr *D* mündenden Rohre *C* versehen ist. Das schraubenförmig gewundene Kühlrohr befindet sich in einem mit kaltem Wasser gefüllten Bottich. Die durch Condensation

Fig. 139.



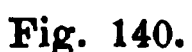
der Dämpfe im Kühlrohre gebildete Flüssigkeit fliesst bei *O* aus demselben in ein untergestelltes Gefäss ab.

Bei der Condensation der Dämpfe wird ihre bis dahin gebunden gewesene latente Wärme wieder frei, diese frei gewordene Wärme geht in das Kühlwasser über, und so kommt es denn, dass dasselbe sehr schnell erwärmt wird, wovon man sich an dem Kühlfass jedes Destillirapparates leicht überzeugen kann. Weil aber die Condensation der Dämpfe im Kühlrohre um so vollständiger erfolgt, je kälter das Kühlwasser ist, so muss dafür gesorgt werden, dass in dem Kühlfasse durch ein eigenes Rohr unten stets kaltes Wasser einströmt, während in gleichem Maasse oben das bereits erwärmte Wasser abfliesst.

Fig. 139 stellt eine für Destillationen in chemischen Laboratorien sehr zweckmässige Form eines kleinen Destillirapparates dar. Die in A entwickelten Dämpfe entweichen durch das Glasrohr $b\,c$, dessen mittlerer Theil von einem weiteren oben und unten durch Korke geschlossenen Glasrohre (sogenannten Liebig'schen Kühler) umgeben ist, welches die Stelle des Kühlgefässes vertritt. In dieses Kühlrohr lässt man das kalte Wasser durch das Rohr d eintreten, wogegen das mehr oder weniger erwärmte Wasser bei g wieder aus dem Kühlrohre austritt.

47 **Erzeugung von Kälte durch Verdampfung, Eisapparate.** Wenn eine Flüssigkeit an freier Luft kocht, so behält sie eine constante Temperatur, weil sie von dem Feuer oder einer andern Wärmequelle stets so viel Wärme erhält, als durch die Dampfbildung absorbirt wird. Wenn das Kochen aber unter dem Recipienten der Luftpumpe vor sich geht, so sinkt die Temperatur fortwährend, weil alsdann der Dampf die zu seiner Bildung nöthige latente Wärme aus der Flüssigkeit selbst und aus den umgebenden Körpern nehmen muss. Durch die bei rascher Verdampfung stattfindende Wärmebindung erklären sich folgende Versuche.

Man setze unter den Recipienten der Luftpumpe ein breites Glasgefäss V, Fig. 140, welches mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Einige Centimeter darüber ist, von einem aus dünnen Drähten gebildeten Dreifuss getragen, ein flaches Schälchen von Korkholz angebracht, welches innen mit Russ bedeckt ist und welches einige Tropfen Wasser enthält. Hat man so weit als möglich evacuirt, so wird durch Drehen des entsprechenden Hahns die Verbindung zwischen dem Recipienten und den Stiefeln der Luftpumpe abgestellt; man findet dann nach 10 bis 15 Minuten das Wasser gefroren. Dieser merkwürdige Versuch rührt von Leslie her. Die Schwefelsäure absorbirt den Wasserdampf, sobald er sich bildet, und unterhält dadurch eine rasche Verdunstung des Wassers.


Fig. 140.



Alle Körper, welche den Wasserdampf stark absorbiren, bringen dieselbe Wirkung hervor.

Auf diesem Principe beruht die Eismaschine von E. Carré in Paris, Fig. 141. Die zu dem Apparate gehörige Luftpumpe *ab* haben

Fig. 141.

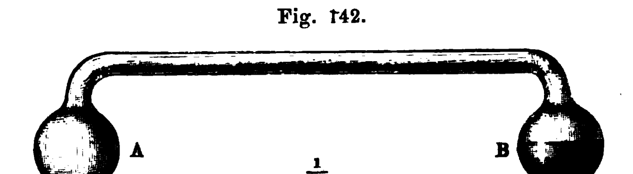


wir bereits im I. Bande, S. 221 beschrieben. Dieselbe communicirt mittelst des Rohres *c c* mit dem grossen cylindrischen Reservoir *R* aus antimonhaltigem Blei, welches die concentrirte Schwefelsäure enthält. Die letztere wird durch die mittlere Tubulatur des Cylinders eingebracht und letztere dann mittelst einer starken Glasplatte mit dazwischen gelegtem weichem Wachse luftdicht verschlossen. Man schliesst dann den Hahn *r* und macht einige Pumpenzüge. Darauf setzt man den Hals einer dem Apparate beigegebenen zu einem Drittel mit Wasser gefüllten Flasche an die Mündung des Rohrs; dieselbe wird dann beim Oeffnen des Hahns durch den Luftdruck festgehalten. Hierauf wird weiter gepumpt. Dabei wird die Schwefelsäure durch einen Rührer, der vom Pumpenhebel aus mit in Bewegung gesetzt wird, umgerührt, was die Absorption der Wasserdämpfe sehr befördert. Alsbald kommt das Wasser zum Sieden und bald darauf beginnt es zu gefrieren. Von da an braucht

man nur von zehn zu zehn Minuten einige Pumpenzüge zu machen. Bei den kleineren von Carré gelieferten Apparaten werden $2\frac{1}{2}$ kg Schwefelsäure angewendet, welche ausreichen, um zwölf bis fünfzehnmal nacheinander je 400 g Wasser in zwei bis drei Minuten auf 0° abzukühlen und in vierzig bis funfzig Minuten in Eis zu verwandeln. Bevor man eine Flasche abnimmt, schliesst man den Hahn und öffnet ihn sehr langsam nach dem Ansetzen einer folgenden Flasche. Will man den Eisblock herausnehmen, so bedient man sich einer Flasche, deren Halstheil von dem untern Theil abzunehmen und mittelst Wachs auf demselben festzukitten ist.

In Wollaston's Kryophor gefriert das Wasser ebenfalls durch seine eigene Verdampfung. Zwei Glaskugeln, Fig. 142, sind durch eine

Fig. 142.



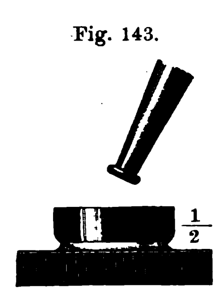
etwas weite Röhre verbunden. Das Innere dieses Apparates, welcher so viel Wasser enthält, dass mit demselben ungefähr die Hälfte der einen Kugel gefüllt werden kann, muss vollkommen luftleer sein, was dadurch erreicht worden ist, dass die letzte Oeffnung von dem Löthrohr erst zugeschmolzen wurde, als durch Auskochen alle Luft ausgetrieben war. Wenn man nun alles Wasser in der einen Kugel *B* zusammenlaufen lässt und dann die andere Kugel *A* in eine Kältemischung taucht, so wird durch die in *A* fortwährend erfolgende Verdichtung der Wasserdämpfe in der andern Kugel eine so rasche Verdunstung hervorgerufen, dass das Wasser gefriert.

Auch durch die rasche Verdunstung von Schwefeläther kann man Wasser leicht zum Gefrieren bringen. Man umwickelt zu diesem Zwecke eine mit Wasser gefüllte, etwa 2 mm weite Glasröhre mit Baumwolle, die man mit Schwefeläther tränkt. Die so vorgerichtete Röhre bringt man in einem beliebigen Glasgefässe unter die Glocke der Luftpumpe. Beim Evacuiren verdunstet der Aether so rasch, dass das Wasser gefriert.

Das Gefrieren des Wassers durch rasch verdampfenden Aether oder Schwefelkohlenstoff lässt sich auch ohne Luftpumpe durch das folgende, von Böttger angegebene Verfahren erreichen. Man bringe auf ein Brettchen von Tannenholz einige Tropfen Wasser, setze darauf ein sehr dünnwandiges Schälchen von Kupferblech, wie Fig. 143 zeigt, giesse eine Partie Schwefelkohlenstoff hinein und bringe diesen dadurch rasch zum Verdampfen, dass man mit Hülfe eines gewöhnlichen Blasbalges darauf bläst. Nachdem dies eine Zeit lang fortgesetzt worden

ist, gefriert das Wasser unter dem Schälchen, so dass dasselbe mit dem Brette fest zusammenhängt.

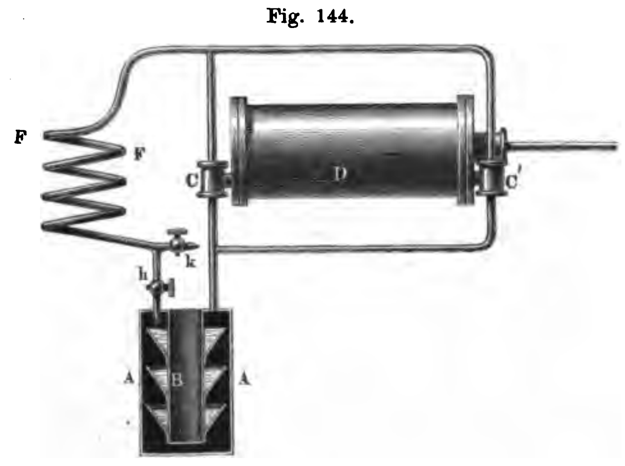
Fig. 143.



Ein anderes hierher gehöriges Vorlesungsexperiment ist folgendes. Man wickelt aus einem Streifen grauen Fliesspapiers, das man so eingeschnitten hat, wie etwa die Papierstreifen, die man um eine Kerze wickelt, um sie im Leuchter zu befestigen, ein kleines Bäumchen mit vielen Papierzweigen und steckt dieses, wie einen Blumenstrauss, in ein Fläschchen mit Schwefelkohlenstoff. Nachdem man diese Vorrichtung einige Zeit an einem Orte, wo die feuchte Luft freien Zutritt hat und der Geruch des Schwefelkohlenstoffs nicht lästig fällt, aufbewahrt hat, zeigt sich dieselbe über und über mit Eisblumen bedeckt und gewährt einen Anblick, wie ein mit Reif überzogenes Tannenbäumchen. Der verdampfende Schwefelkohlenstoff hat durch die Abkühlung den Wasserdampf der Luft in Reif verwandelt.

Carré hat zuerst in Frankreich und Harrison hat in England Eisapparate construirt, bei welchen Aether als verdampfende Flüssigkeit in Anwendung kam (Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVIII; Bd. CLXVIII). Die schematische Fig. 144 mag dazu dienen, das Wesentliche dieser Apparate verständlich zu machen. *A* ist ein luftdicht verschlossener cylindrischer Raum (der Congelator), in welchem sich Aether befindet und von welchem aus Röhren zu der doppelt wirkenden Luftpumpe

Fig. 144.



D führen. Während der Kolben in der Luftpumpe nach der rechten Seite geht, ist das untere Ventil im Ventilkästchen *C* geöffnet und es werden Aetherdämpfe aus *A* durch *C* in den Luftpumpenstiefel eingesaugt, während die auf der rechten Seite des Kolbens im Stiefel befindlichen

Aetherdämpfe in das Ventilkästchen C' getrieben, das untere Ventil zudrücken, aber durch das obere hindurch nach dem Condensationsapparate F getrieben werden. Beim Rückgange des Kolbens werden dann umgekehrt die Aetherdämpfe aus A durch C' in den Stiefel eingesaugt und durch C nach dem Condensationsapparate getrieben.

Die Röhren des Condensationsapparates sind stets von kaltem Wasser umgeben, die in dieselben hineingetriebenen Aetherdämpfe werden also hier wieder zu flüssigem Aether verdichtet, welcher dem Congelator A wieder zugeführt wird. Die einmal in dem Apparate befindliche Aethermasse circulirt also in demselben, ohne aus demselben auszutreten, der Verlust an Aether ist deshalb auch nur gering. Damit die Verdampfung des Aethers möglichst rasch vor sich gehe, muss der Apparat luftleer sein. Um dies zu bewirken, wird zu Anfang der Operation der Hahn h (oder ein ihm entsprechendes Ventil) geschlossen und k geöffnet, um hier die Luft austreten zu lassen. Wenn hinlänglich evacuirt ist, wird k geschlossen und h geöffnet.

Die in Fig. 144 dargestellte Einrichtung des Congelators ist die der Carré'schen Eisapparate. Er enthält eine Anzahl cylindrischer Zellen B, welche oben offen fast bis zum Boden des Congelators hinabreichen. In unserer Figur ist ein Congelator gezeichnet, welcher nur eine Zelle enthält, während sich im Congelator des Carré'schen Apparates 36 solcher Zellen befinden. Jede der Zellen B ist von einer Reihe conischer Gefässe umgeben, welche, wie unsere Figur zeigt, mit Aether gefüllt sind. Von dem Condensator kommend, fliesst der Aether zunächst in das oberste dieser Gefässe und wenn dieses gefüllt ist, über den Rand desselben in das zweite etc. Durch diese Vorrichtung wird die Oberfläche des Aethers möglichst vergrössert.

Fig. 145.



In die Höhlung von B wird nun ein cylindrisches Gefäss C, Fig. 145, eingesetzt, welches das zum Gefrieren bestimmte Wasser enthält. Vor dem Einsetzen von C wird etwas Weingeist in B eingegossen, damit der kleine Zwischenraum zwischen B und C vollständig ausgefüllt ist.

Bei den englischen Eismaschinen ist der kupferne Verdampfungscylinder, welcher bis zu $\frac{2}{3}$ mit Aether gefüllt ist, in einem Abstande von 3 dcm mit einem hölzernen, wasserdicht schliessenden Mantel umgeben und der Zwischenraum zwischen Cylinder und Mantel mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz gefüllt. Die erkaltete Kochsalzlösung fliesst nun im gleichförmigen Strome durch einen hölzernen Canal ab, in welchem flache Blechkasten aufgestellt sind, welche das zum Gefrieren bestimmte Wasser enthalten. Die an dem Blechkasten vorbeigeströmte Salzlösung wird durch eine Pumpe in den Umhüllungsraum des Verdampfungscylinders zurückgebracht.

Der Carré'sche Eisapparat enthält 15 kg Aether. Eine Dampfmaschine, welche mit $2\frac{1}{2}$ Pferdekraft arbeitet, setzt die Luftpumpe in

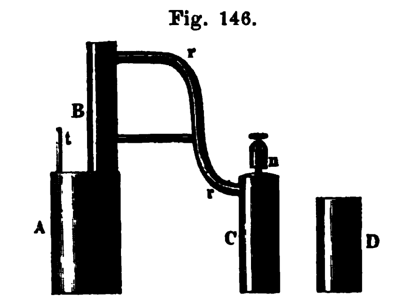
Bewegung und schafft das Condensationswasser (1833 kg in der Stunde) herbei; die Eisproduction beträgt über 60 kg in der Stunde.

Die grösseren englischen Maschinen werden durch eine Dampfmaschine von 24 Pferdekräften in Bewegung gesetzt und liefern über 1000 kg in der Stunde.

Statt des Aethers wird neuestens auch schweflige Säure angewendet.

Carré hat noch eine zweite Art von Eisapparaten construirt, bei welchen die Temperaturerniedrigung durch rasches Verdampfen von condensirtem Ammoniakgas bewerkstelligt wird (Dingl. polyt. Journ. Bd. CIX und Bd. CLXIII). Fig. 146 stellt die kleinste Gattung dieser Apparate dar. *A* ist ein starker, aus verzinntem Eisenblech verfertigter, luftdicht schliessender hohler Cylinder, welcher zu $\frac{3}{4}$ mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in Wasser (Salmiakgeist) gefüllt ist. Auf *A* ist ein engerer Cylinder *B* luftdicht aufgesetzt, aus welchem ein Rohr *r* zu dem hohlen Cylinder *C* (dem Refrigerator) führt, dessen Inhalt 4 mal kleiner ist als der von *A* und welcher gleichfalls luftdicht verschlossen ist. Der ganze Apparat muss luftleer sein. Wenn nun *A* mit Feuer oder heissem Oelbad umgeben, *C* aber in kaltes Wasser eingetaucht ist, so wird das Ammoniakgas aus dem Wasser in *A* ausgetrieben, in *C* aber zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirt.

Fig. 146.



In dem Deckel von *A* ist eine Röhre eingesetzt, welche etwas Oel enthält, um ein Thermometer *t* in dasselbe einzusenken. Wenn die Erwärmung so weit fortgeschritten ist, dass das Thermometer *t* ungefähr 40° C. zeigt, muss man sich überzeugen, dass der Apparat luftleer ist, zu welchem Zwecke auf *C* das kleine mit Wasser gefüllte Gefäss *n* angebracht ist, welches mit *C* durch ein enges, mittelst einer Schraube zu schliessendes Röhrchen verbunden ist. Sobald man das Verbindungsröhrchen öffnet, entweicht die noch im Apparat enthaltene Luft in Form von Bläschen durch das Wasser in *n*, wenn aber alle Luft ausgetrieben ist, lässt sich das charakteristische Geräusch des sich in Wasser lösenden Ammoniakgases hören. Sobald dies der Fall ist, wird das Verbindungsröhrchen geschlossen und *A* weiter erwärmt, bis das Thermometer 130° C. zeigt, wo dann fast alles Ammoniakgas aus *A* ausgetrieben und in *C* condensirt ist.

Nun wird *C* zunächst in einen hohlen Blechcylinder *D* eingetaucht, und der geringe Zwischenraum zwischen beiden mit Weingeist gefüllt, *D* aber in ein weiteres Gefäss mit Wasser eingesetzt. *A* dagegen wird vom Feuer entfernt und in ein Gefäss mit kaltem Wasser eingetaucht. Sobald das Wasser in *A* erkaltet, absorbirt es das Ammoniakgas mit Heftigkeit, und in Folge davon findet eine rasche Verdampfung der

Ammoniakflüssigkeit in C statt, welche von einer so bedeutenden Wärmebindung begleitet ist, dass sich um das Gefäss D herum ein hohler Eiskegel bildet.

Man kann diesen Eisapparat auch zur Gewinnung von süssem Wasser aus dem Meerwasser benutzen, indem nur das süsse Wasser gefriert und alles Kochsalz in dem nicht gefrierenden Wasser gelöst bleibt.

Die oben beschriebenen Ammoniak-Eisapparate werden als intermittirende bezeichnet. Carré hat aber auch continuirlich wirkende Ammoniak-Eisapparate construirt, deren Beschreibung uns hier zu weit führen würde.

Die auf die Ausdehnung der Luft gegründeten Eismaschinen, welche, wie es scheint, die besten von allen sind, finden später ihre Erklärung.

48 **Specifisches Gewicht der Dämpfe.** Methoden von Gay-Lussac und von Dumas. Das specifische Gewicht der Dämpfe bezieht man entweder auf Wasser von 4° oder auf Luft gleicher Spannkraft und gleicher Temperatur. Im ersten Falle ist das specifische Gewicht S ausgedrückt durch die Gleichung:

$$S = \frac{P}{V} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

worin P das absolute Gewicht des Dampfes in Grammen, V das Volum desselben in Cubikcentimetern bedeuten.

Im zweiten Falle versteht man unter Dampfdichte D die Grösse

$$D = \frac{P}{p} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

worin P und p die absoluten Gewichte gleicher Volumina Dampf und Luft bei gleichem Druck und gleicher Temperatur bedeuten.

Da bei 760 mm Druck und 0° Temperatur 1 cbcm Luft 0·001293 g wiegt, so ist das Gewicht p einer Luftmenge vom Volum V bei t^0 und H Millimeter Druck gegeben durch

$$p = \frac{0{\cdot}001293\, V H}{(1 + \alpha t)\, 760},$$

folglich

$$D = \frac{P}{p} = \frac{P\,(1 + \alpha t)\, 760}{V \,.\, 0{\cdot}001293 \,.\, H} \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

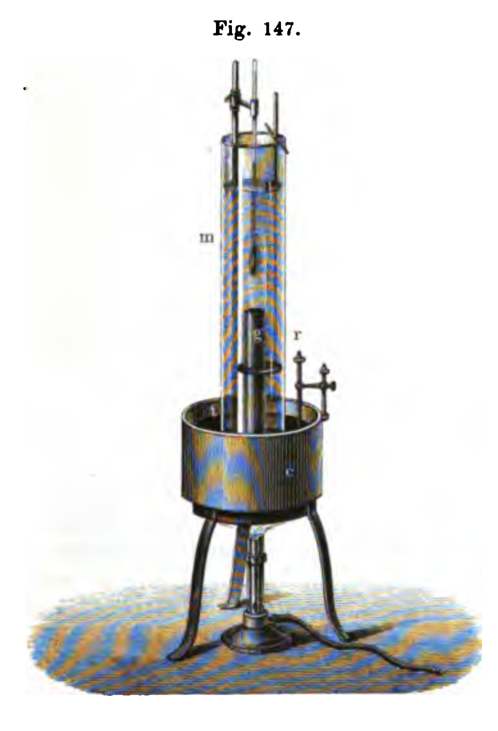
Die Bestimmung der Dampfdichte erfordert also die Messung der vier zusammengehörigen Werthe von P, V, t und H. Man wird also im Allgemeinen drei dieser Grössen willkürlich wählen und die vierte zugehörige durch das Experiment aufsuchen, wodurch eine ziemlich grosse Mannigfaltigkeit der Methoden ermöglicht ist.

Zur Bestimmung der Dampfdichte überhitzter Dämpfe sind insbesondere zwei Methoden angewendet worden, die eine mit constantem Dampfgewicht, die andere mit constantem Dampfvolum.

Bei der ersten Methode, als deren Typus das Verfahren von Gay-Lussac zu bezeichnen ist, wird das Volum gemessen, welches eine vorher gewogene Menge der Substanz bei der Versuchstemperatur und dem angewendeten Drucke einnimmt. Bei der zweiten Methode, deren Typus das Verfahren von Dumas ist, wird die Dampfmenge gewogen, welche bei der Versuchstemperatur und dem herrschenden Drucke ein gegebenes Volum eingenommen hat.

Das Verfahren nach Gay-Lussac wird für Temperaturen unter 100° in folgender Weise ausgeführt. In einem eisernen Gefässe, Fig. 147, welches etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist, steht eine graduirteoben gesc hlossene Röhre von 3 bis 4 dcm Länge, welche in das Quecksilber des Gefässes *c* eingetaucht ist. *m* ist ein Mantel von Glas, welcher mit Wasser vollgegossen wird, so dass die Röhre vom Niveau des Quecksilbers in *c* an bis zur Spitze von dieser Flüssigkeit umgeben ist. Durch das Brett *t*, welches auf dem abgeschliffenen genau horizontalen Rande des Gefässes *c* aufliegt, geht ein getheilter Stab *r* vertical hindurch. Vor dem Eintauchen in das Gefäss *c* muss die Röhre *g* mit Quecksilber gefüllt werden, so dass nach dem Umkehren und nach dem Eintauchen in das Quecksilber des Gefässes *c* sich keine Luftblase an der Spitze der Röhre *g* zeigt. Man lässt nun ein Glaskügelchen, welches, in eine feine Spitze ausgezogen, ganz mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und dann zugeschmolzen worden ist, in der Röhre emporsteigen. Man stülpt sodann das weitere beiderseits offene Glasrohr darüber und füllt den Zwischenraum bis über die Kuppe der innern Röhre mit Wasser an, in welches ein Rührer und ein Thermometer taucht. Durch untergesetzten Brenner wird dann das Ganze erwärmt, das Kügelchen wird zersprengt und die Substanz verdampft, indem gleichzeitig die Queck-

Fig. 147.



silbersäule sinkt. Nachdem sicher alle Substanz verdampft ist, erhitzt man noch weiter und macht gleichzeitig die Ablesungen des Dampfvolums, der Temperatur des Bades, des Barometerstandes und der Quecksilbersäule. Aus diesen Daten berechnet man, wie wohl nicht weiter auseinandergesetzt zu werden braucht, den Druck H und weiterhin nach Formel 3) die Dampfdichte.

Für Messungen über 100⁰ muss statt des Wasserbades ein Oelbad oder ein Luftbad oder endlich ein Dampfbad einer höher siedenden Flüssigkeit angewendet werden. Das Oelbad ist zu wenig durchsichtig, auch sind die auftretenden Quecksilberdämpfe lästig; das Luftbad wurde von Natanson (Ann. Chem. Pharm. 98) in Form eines doppelten Blechkastens mit Fenstern, welcher durch glühende Kohlen geheizt wurde, ohne dass das Quecksilber der Wanne mit erhitzt zu werden braucht, angewendet. Die dabei auftretenden Unbequemlichkeiten und Fehler vermied Graf Grabowski (Wien. Akad. Ber. LIII), indem er den Ofen auf Gasheizung einrichtete und neben der Dampfröhre eine gleich grosse ganz mit Quecksilber gefüllte Röhre aufstellte, in welche während des Versuches ein mit dem Dampf gleiches Volum Luft eingeführt wurde. Da überdies Dampf- und Luftröhre um eine gemeinschaftliche verticalstehende Axe innerhalb des Ofens rotirten, so wurde dadurch jede Ungleichheit der Temperatur ausgeglichen. Die Vergleichung des Luft- und Dampfvolums erfolgt auf diese Weise unter ganz gleichen Umständen. Das Gewicht der Luft ergiebt sich nach dem Erkalten durch Reduction des dann gemessenen Volums auf den Normalzustand; das Gewicht des Dampfes ist gleich dem Gewicht der angewendeten Substanz. Der Vorzug dieser Methode besteht in der Eliminirung einer ganzen Reihe von schwierig auszumittelnden Correctionen. (Vergl. auch meine Bemerkungen in den Ber. d. d. chem. Ges. 1872, S. 575.)

A. W. Hofmann hat (Ber. d. d. chem. Ges. Bd. I, S. 198) zur gleichmässigen Erhitzung auf constante höhere Temperaturen ein Dampfbad, z. B. von Anilindampf für 185⁰, eingeführt und zugleich der innern Röhre eine solche Länge gegeben, dass bei sehr geringem Drucke beobachtet werden konnte, was den Vortheil bietet, dass man dann auch weit unter dem normalen Siedepunkt der Substanz ihre Dampfdichte beobachten kann.

Fig. 148 zeigt einen solchen Hofmann'schen Apparat sammt Nebenbestandtheilen. In der Quecksilberwanne W steht das innere Dampfrohr rr, welches durch einen Kork von unten in das weitere Umhüllungsrohr R hineingeschoben ist. Die im Kessel K entwickelten Dämpfe gehen durch das Zuführungsrohr z in den Zwischenraum beider Röhren und gelangen durch das Abflussrohr a sammt den condensirten Antheilen in den Kühlapparat C, wo sie durch zu- und abfliessendes kaltes Wasser verdichtet und dann in der Flasche F wiederum gesammelt werden. Die zu untersuchende gewogene Substanz wird in einem lose verschlossenen kleinen Glasfläschchen in der innern, wie ein Baro-

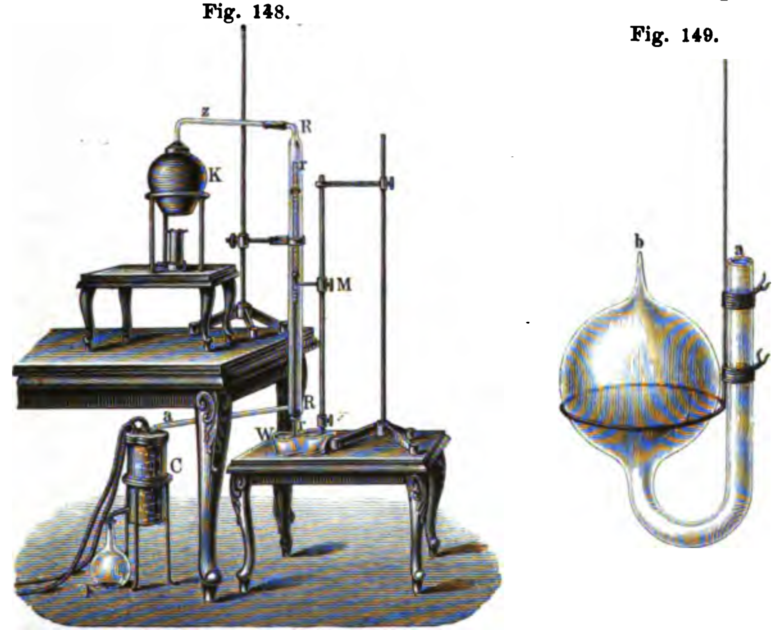
meter gefüllten Röhre aufsteigen gelassen. Im Vacuum angelangt, öffnet sich das Fläschchen, die Substanz verdampft und erfüllt den nun sich vergrössernden Raum über dem Quecksilber. Das Volum des Dampfraumes wird an der Röhreneintheilung, die Höhe der Quecksilbersäule mittelst eines Kathetometers oder der einfacheren Messvorrichtung M abgelesen.

Die Berechnung erfolgt einfach nach Formel 3), indem man für b, d. i. den Druck, unter dem der Dampf steht, einsetzt:

$$b = B_0 - h_0 - e.$$

Dabei bedeutet B_0 den auf 0^0 reducirten Barometerstand, h_0 die reducirte Quecksilbersäule, e die Spannkraft der Quecksilberdämpfe für

Fig. 148. Fig. 149.



die Dampftemperatur, welche man aus der Tabelle S. 200 entnehmen kann. Bei genauen Messungen ist auch auf die Ausdehnung des Glases Rücksicht zu nehmen.

Zu den Methoden mit constantem Dampfgewichte gehören auch die sogenannten Deplacirungsmethoden, bei welchen das vom Dampf eingenommene Volum durch die Menge der verdrängten Sperrflüssigkeit gemessen wird, was den Vortheil hat, dass man auch in undurchsichtigen Gefässen und bei noch höheren Temperaturen beobachten kann.

Diese Methode wurde zuerst von A. W. Hofmann (Lieb. Ann. Suppl. I, 10), später von Wertheim und von Watts und noch später von Goldschmiedt und Ciamician mittelst Quecksilbers als Sperrflüssigkeit, von Victor Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 1876, S. 1216) mittelst geschmolzener Wood'scher Metalllegirung als Sperrflüssigkeit

angewendet. Um beispielsweise mittelst der letzteren Dampfdichtebestimmungen im Schwefeldampf bei 447·7° auszuführen, verfährt man nach V. Meyer folgendermaassen. In den Glasapparat, Fig. 149 (a. v. S.), dessen Kugel etwa 25 cbcm Inhalt hat, wird, bevor noch die Spitze bei *b* zugeschmolzen ist, die zu untersuchende gewogene Substanz in einem Fläschchen eingeführt und darauf das Ganze gewogen. Hierauf wird geschmolzene Wood'sche Legirung bei *a* eingegossen. Wenn bei *b* alle Luft verdrängt ist, wird die Spitze zugeschmolzen, der Apparat in Wasserdampf eingehängt und durch nachheriges Wägen ermittelt, wie viel er von der Legirung bei 100° zu fassen vermag. Nun erst wird der in Fig. 149 angedeutete Drahthalter fest angebunden und das Gefäss in einen Tiegel getaucht, in welchem circa 130 g Schwefel bis zum Sieden erhitzt werden. Die Schwefeldämpfe entweichen unter einem lose schliessenden Deckel und verbrennen ausserhalb desselben; der Drahthalter geht durch ein Loch dieses Deckels. Nach etwa vier Minuten wird der Apparat herausgenommen, sogleich der Stand des Metallniveaus in der Kugel markirt und die Ueberhöhe von *a* über dieser Marke gemessen, sowie der gleichzeitige Barometerstand abgelesen. Vor gänzlichem Erkalten wird dann noch das Gewicht der verdrängten Metalllegirung ermittelt.

Bezeichnen wir:
das Gewicht des Dampfes, d. i. der Substanz, mit . . . . . P
das Volum des Dampfes beim Siedepunkt des Schwefels mit . . V
den Barometerstand (auf 0° reducirt) mit . . . . H
die Ueberhöhe der geschmolzenen Legirung im Schenkel *a* mit h
das Gewicht der bei 100° enthaltenen Legirung mit . . . . M
das Gewicht der im Schwefeldampf ausgeflossenen Legirung mit m
den Siedepunkt des Schwefels (447·7°) mit . . . . t'.

Zunächst finden wir das Volum des Dampfes V durch die Gleichung

$$V = 0{\cdot}1092\,(m - 0{\cdot}036\,M),$$

worin 0·1092 das Volum von 1 g Legirung beim Siedepunkte des Schwefels und 0·036 die Ausdehnung desselben von 100° bis 447·7° bedeutet. Der Druck, unter dem der Dampf dabei gestanden, ist gegeben durch

$$H - \frac{2}{3}h,$$

da die Legirung nur $\frac{2}{3}$ des Gewichtes des Quecksilbers hat.

Luft von diesem Volumen, diesem Drucke und der Temperatur t' wiegt nun

$$\frac{0{\cdot}1092\,(m - 0{\cdot}036\,M)\,.\,0{\cdot}001293\left(H - \frac{2}{3}h\right)}{(1 + \alpha t')\,760}.$$

Wir erhalten die Dampfdichte, indem wir das Dampfgewicht durch dieses Luftgewicht dividiren, also

$$D = \frac{P\,(1 + \alpha t')\,760}{0{\cdot}1092\,(m - 0{\cdot}036\,M)\,.\,0{\cdot}001293\left(H - \frac{2}{3}h\right)}$$

$$= \frac{14216000\,P}{(m - 0{\cdot}036\,M)\left(H - \frac{2}{3}h\right)}.$$

Näheres über die Ausführung sehe man im Ber. d. d. chem. Ges. Bd. IX, S. 1216.

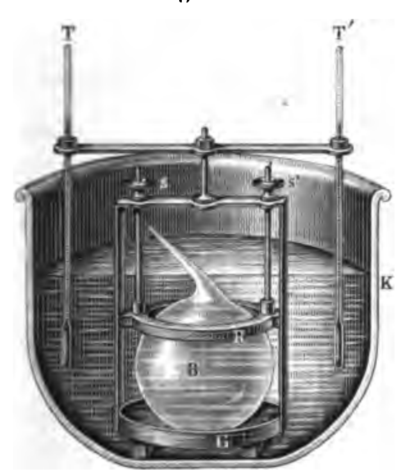
In ähnlicher Weise verfährt man nach V. Meyer, wenn man im Dampfe von Anilin (185°), Amylbenzoat (253°), Diphenylamin (290°) unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit operiren will. (Ber. d. d. chem. Ges. X, S. 2068.)

A. W. Hofmann, Victor Meyer und C. Meyer haben kürzlich Verfahrungsweisen beschrieben, welche auf der Verdrängung von Luft beruhen. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI. 1864, 1867, 2253.) Ich selbst habe 1870 ein verwandtes Verfahren publicirt (Ber. d. d. chem. Ges. XII, 165).

Die zweite Methode der Dampfdichtebestimmung, nämlich jene bei constantem Volum, wurde zuerst von Dumas angewendet und kann bis zu Temperaturen von etwa 300° mittelst des Apparates, der in Fig. 150 dargestellt ist, in folgender Weise ausgeführt werden.

In einen Ballon B, welcher in eine feine Spitze ausgezogen ist, bringt man eine hinreichende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit. Der Ballon wird nun, je nachdem der Siedepunkt der Flüssigkeit höher oder tiefer liegt, in einem Bade von Wasser, Oel oder Chlorzink erhitzt. Derselbe wird an dem Gestelle G mittelst des Ringes R und der Schrauben s, s' befestigt und durch dieses im Bade festgehalten. Durch Erhitzung des Bades bringt man die Flüssigkeit im Ballon bald ins Kochen, die Dämpfe strömen mit Gewalt aus der feinen Spitze hervor. Man erhält das Bad unter fortwährendem Umrühren unterdessen auf einer Temperatur, welche die des Siedepunktes der Flüssigkeit im Ballon mindestens um 30° übersteigt. Die Temperatur des Bades wird an einem oder zweien Thermometern abgelesen, welche auf die dargestellte Weise befestigt sind. Sobald alle Flüssigkeit verdampft

Fig. 150.



ist, was man daran erkennt, dass das Ausströmen des Dampfes aus der feinen Spitze aufhört, schmilzt man diese vor dem Löthrohre zu. In dem Augenblicke des Zuschmelzens notirt man sich den Stand des Thermometers im Bade und den Barometerstand.

Der mit Dampf gefüllte Ballon wird nun herausgenommen, gereinigt und gewogen, nachdem man früher schon denselben, mit trockener Luft gefüllt, gewogen hatte.

Um das Volum des Ballons zu ermitteln, bricht man die zugeschmolzene Spitze desselben unter Quecksilber oder unter Wasser ab und lässt durch den äussern Luftdruck die Sperrflüssigkeit hineintreiben. Man überzeugt sich dabei auch, ob es gelungen ist, alle Luft auszutreiben. Durch Wägung der den Ballon erfüllenden Flüssigkeit erhält man seine Capacität.

Die Rechnung kann nun mehr oder weniger genau geführt werden, je nachdem man auf gewisse Correctionsgrössen Rücksicht nimmt oder nicht. In der Regel wird folgende Rechnungsweise genügen. Bezeichnen wir:

das Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons mit . . . . G
die Temperatur während der Wägung desselben mit . . . . . t
den gleichzeitigen Barometerstand (auf 0^0 reducirt) mit . . . . H
das Gewicht des mit dem Dampf gefüllten (verschlossenen) Ballons mit G'
die Temperatur des Bades während des Zuschmelzens mit . . . t'
den Barometerstand während des Zuschmelzens (reducirt) mit . . H'
die Capacität des Ballons in Cubikcentimetern mit V
den Ausdehnungscoëfficienten der Luft 0·003668 mit . . . . . . α
das Gewicht von 1 cbcm Luft von 0^0 und 760 mm Druck
= 0·001293 g mit . . . . λ.

Das Gewicht der bei t^0 und H Druck den Ballon erfüllenden Luft ist dann gegeben durch:

$$\frac{\lambda \,.\, V \,.\, H}{(1 + \alpha t)\, 760}.$$

Ziehen wir dieses Gewicht von G ab, so erhalten wir das Gewicht des luftleeren Ballons und dieses abgezogen von G' giebt das Gewicht des Dampfes P. Dasselbe beträgt also:

$$P = G' - G + \frac{\lambda \,.\, V \,.\, H}{(1 + \alpha t)\, 760}.$$

Das Gewicht der Luft, welche bei t' Graden und H' Druck denselben Ballon erfüllen würde, beträgt:

$$p = \frac{\lambda \,.\, V \,.\, H'}{(1 + \alpha t')\, 760}.$$

Mithin ist die gesuchte Dampfdichte:

$$D = \frac{P}{p} = \left[\frac{(G' - G)\, 760}{\lambda\, V} + \frac{H}{1 + \alpha t}\right] \frac{1 + \alpha t'}{H'}.$$

Wegen genauerer Berechnung, insbesondere für den Fall, dass eine Luftblase zurückgeblieben, sehe man Pogg. Ann. XLI 449 oder Kohlrausch's praktische Physik, S. 49.

Für Temperaturen, in welchen das Glas zu erweichen beginnt, ersetzten Deville und Troost dasselbe durch einen Porcellanballon, dessen Mündung sie mit dem Knallgasgebläse zuschmolzen und den sie im Dampf von siedendem Schwefel, Cadmium oder Zink erhitzten. Bunsen verwendete ein Luftbad eigenthümlicher Construction (Lieb. Ann. CXLI). Régnault endlich brachte für Bestimmungen mit niedriger siedenden Flüssigkeiten einige Modificationen an, welche die Genauigkeit erhöhen. Das Princip ist jedoch bei allen diesen Verfahrungsweisen dasselbe.

Beide Methoden haben ihre Vorzüge und Nachtheile. Die erstere, nach Gay-Lussac, erfordert nur sehr wenig Substanz, gestattet mehrere Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen in Einer Operation, ist aber bei sehr hohen Temperaturen und für alle jene Substanzen nicht anwendbar, welche das Quecksilber angreifen; die Methode von Dumas ist von dieser Beschränkung frei, erfordert aber grössere Substanzmengen und giebt, falls diese mit Spuren weniger flüchtiger Substanzen verunreinigt ist, ungenaue Resultate, da letztere vorwiegend zurückbleiben. Die Modificationen der ersteren Methode nach Hofmann und V. Meyer vereinigen mehrere Vorzüge beider Methoden.

Gesetz bezüglich der Dichte ungesättigter Dämpfe. 49

Mittelst der im vorigen Paragraphen beschriebenen Methoden, insbesondere der nach Gay-Lussac, kann man die Dichten der Dämpfe von der Temperatur an, wo sie eben noch gesättigt sind, bis zu höheren Temperaturen, wo sie überhitzt, also ungesättigt geworden sind, verfolgen. Würden nun alle Dämpfe während dieser Erhitzung dem Verhalten vollkommener Gase folgen, d. h. den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac Folge leisten, so würde, da die Luft dies sehr annähernd thut, das specifische Gewicht im Verhältnisse zur Luft, also die Dampfdichte für alle Temperaturen, gleich gross ausfallen müssen. Die Erfahrung lehrt nun, dass dies nicht genau der Fall ist, und zwar um so weniger genau, je weniger weit die Erhitzung über diejenige Temperatur getrieben wurde, bei welcher der Dampf gesättigt ist.

So fand z. B. Régnault für die Dampfdichte des Wasserdampfes bei der Temperatur t und dem Drucke f die nachstehenden Dampfdichten D.

t	f	D
30·82	32·14	0·6469
31·54	33·24	0·6278
37·05	34·19	0·6214
55·41	36·23	0·6208

Diese Versuche waren nach einer im Wesentlichen mit der Gay-Lussac'schen Methode übereinstimmenden, aber mit einem anders construirten Apparate angestellt worden. Für 30·82⁰ war der Dampf, mit welchem Régnault experimentirte, gesättigt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Dichtigkeit des Wasserdampfes mit der Annäherung gegen den Sättigungspunkt in einem rascheren Verhältniss wächst, als die der atmosphärischen Luft von gleicher Spannkraft und gleicher Temperatur, oder, was dasselbe ist, dass mit Annäherung gegen den Sättigungspunkt der Wasserdampf durch gleiche Vermehrung des Drucks stärker comprimirt wird als Luft.

Nach der Methode von Dumas (also unter dem Druck der Atmosphäre) fand Cahours folgende Werthe für das specifische Gewicht des Wasserdampfes für die in der ersten Columne der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen:

t	D
107⁰	0·645
110	0·640
150	0·620
200	0·619

wodurch die von Régnault erhaltenen Resultate bestätigt werden.

Aehnliche Resultate hat Cahours auch für Essigsäure und Phosphorchlorür (PCl_3) und Bineau für Essigsäure und Ameisensäure erhalten.

Je weiter man aber die Temperatur steigert oder den Druck vermindert oder beides zugleich thut, desto mehr nähert sich der ungesättigte Dampf dem Zustande eines vollkommenen Gases, desto genauer folgen dann auch Volum, Druck und Temperatur dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze. Dieser Zustand tritt meistens schon 20 bis 30 Grade über der Siedetemperatur ein. Sobald derselbe erreicht ist, gilt dann für diese Dämpfe ein sehr wichtiges Gesetz, welches lautet:

Die Dampfdichten sind proportional den Molekulargewichten.

Misst man demnach Dichte und Molekulargewicht nach derselben Einheit, indem man die Dichte des Wasserstoffs, dessen Molekulargewicht von den Chemikern gleich 2 angenommen wird, ebenfalls gleich 2 setzt, so ist die Dampfdichte gleich dem Molekulargewicht; setzt man dagegen die Dichte der Luft = 1, so ist jene des Wasserstoffs $= 0{\cdot}0691 = \frac{1}{28{\cdot}94}$ und ebenso ist für alle anderen Gase und überhitzten Dämpfe die Dichte $= \frac{1}{28{\cdot}94}$ des Molekulargewichtes.

Zum Belege dieses für den Chemiker sehr wichtigen Satzes mag die folgende Tabelle dienen, deren Inhalt durch die Aufschriften der Columnen hinreichend erklärt ist:

Substanz	Molekular-Formel	Molekular-gewicht	Dichte, bezogen	
			auf Wasserstoff = 2	auf Luft = 1
Wasserstoff . . .	H H	2	2	0·0691
Sauerstoff	O O	32	32	1·1056
Schwefel	S S	64	64·06	2·211
Stickstoff	N N	28	28·1	0·9713
Chlor	Cl Cl	71	71·19	2·453
Chlorwasserstoff .	H Cl	36·5	36·10	1·247
Kohlenoxyd . . .	C O	28	27·98	0·967
Quecksilber . . .	Hg	200	201·9	6·976
Kohlensäure . . .	$C O_2$	44	44·10	1·524
Stickoxydul . . .	$N_2 O$	44	44·10	1·524
Wasser	$H_2 O$	18	18·00	0·622
Cyan	$C_2 N_2$	52	52·26	1·806
Phosphor	P_4	124	126·98	4·388
Benzol	$C_6 H_6$	78	79·76	2·752
Alkohol	$C_2 H_6 O$	46	46·68	1·613
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	60	60·29	2·08
Aether	$C_4 H_{10} O_2$	74	74·33	2·565

Wie man sieht, stimmen die in der dritten Columne aufgeführten Molekulargewichte stets nahe mit den in der vierten Columne enthaltenen Dichten überein. Die Abweichungen kommen zum Theil auf Rech-

nung der Beobachtungsfehler, zum Theil beruhen sie auf Abweichungen vom vollkommenen Gaszustande.

Manchmal kommen jedoch auch grössere Abweichungen vor, so dass z. B. die beobachtete Dichte nur die Hälfte (oder noch weniger) der aus dem Molekulargewicht berechneten beträgt. In solchen Fällen liegt eine Zersetzung des Moleküls der Verbindung in zwei (oder mehrere) Theilmoleküle vor. So z. B. zerfällt der Salmiak, NH_4Cl, beim Erhitzen in Ammoniak, NH_3, und Chlorwasserstoff, HCl. Ist diese Zersetzung eine vollständige, so wird auch das Volum doppelt so gross, als das der unzersetzten Verbindung bei derselben Temperatur sein würde. Innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls pflegt aber diese Zersetzung nur eine theilweise zu sein, so dass also beispielsweise der Dampf zum Theil aus unzersetzten Salmiakmolekülen, zum Theil aus Ammoniak- und aus Chlorwasserstoffmolekülen besteht. Die Dampfdichte ist dann eine sogenannte abnorme, deren Werth zwischen der berechneten und der Hälfte derselben liegt. Eine solche theilweise Zersetzung wird Dissociation genannt. Eine nähere Erklärung dieses ins Gebiet der Chemie einschlägigen Gegenstandes würde hier zu weit führen, ich verweise diesbezüglich auf meine Abhandlung „Beiträge zur chem. Statik" in Pogg. Ann. CXXXI, Seite 55.

Es sind also zwei ganz verschiedene Ursachen, welche eine Differenz zwischen der beobachteten und der aus dem Molekulargewicht berechneten Dampfdichte herbeiführen können, nämlich die Dissociation und die Abweichung vom vollkommenen Gaszustande. Erstere kommt nicht bei allen Substanzen vor und nimmt mit steigender Temperatur zu, letztere kommt bei allen und zwar in desto höherem Grade vor, je näher der Dampf (das Gas) dem Condensationspunkte ist. Die Dichte des gesättigten Dampfes weicht daher immer mehr oder weniger von der aus dem Molekulargewicht berechneten ab, wie im folgenden Paragraphen näher gezeigt werden wird.

50 **Das specifische Gewicht gesättigter Dämpfe.** Würden die überhitzten Dämpfe (Gase), während man sie durch Abkühlen oder Comprimiren bis zu ihrem Sättigungspunkte bringt, stets den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac genau folgen, so wäre es sehr leicht, das specifische Gewicht der gesättigten Dämpfe im Vergleich mit Wasser oder was dasselbe sagt, das Gewicht der Volumeinheit des Dampfes zu berechnen. Die Dichte im Vergleich mit Luft derselben Temperatur und Spannkraft bliebe nämlich genau constant. Man brauchte also nur das Gewicht der Volumeinheit Luft für jenen Druck und jene Temperatur zu berechnen, welche der gesättigte Dampf besitzt und dieses mit der Dampfdichte zu multipliciren. Z. B. ist die normale Dampfdichte des Wassers $= \frac{18}{28{\cdot}94} = 0{\cdot}622$, d. h. 1 l Wasserdampf wiegt 0·622 mal so viel als 1 l Luft derselben Temperatur und

Spannkraft. Das Gewicht (in Grammen) der Luft vom Volum V (in Litern), der Temperatur t (in Graden Cels.) und der Spannkraft f (in Millimetern) ist aber gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{1{\cdot}293\ V.f}{(1+\alpha t)\,760} = \frac{1{\cdot}293\ V.f}{0{\cdot}003668\,T\,760} = 0{\cdot}4639\,\frac{V.f}{T},$$

wobei T die absolute Temperatur $t + 272{\cdot}6$ bedeutet.

Mithin wäre das Gewicht des Volums V gesättigten Wasserdampfes von der Temperatur t und der Spannkraft f

$$P = 0{\cdot}622\,\frac{1{\cdot}293\ Vf}{(1+\alpha t)\,760} = 0{\cdot}622\,.\,0{\cdot}4639\,\frac{Vf}{T} = 0{\cdot}2885\,\frac{V.f}{T} \quad 1)$$

also das Volum einer Dampfmenge vom Gewichte P

$$V = \frac{(1+\alpha t)\,760\,P}{0{\cdot}622\,.\,1{\cdot}293\,.f} = \frac{P\,.\,T}{0{\cdot}622\,.\,0{\cdot}4639 f} = \frac{P\,T}{0{\cdot}2885 f} \quad .\ .\ .\ 2)$$

In diesen Gleichungen sind, wie bemerkt, V und P in Litern und Grammen, oder in Cubikcentimetern und Milligrammen oder endlich in Cubikmetern und Kilogrammen auszudrücken. Setzt man daher in 1) $V = 1$, so erhält man für P das Gewicht von 1 l gesättigten Dampfes in Grammen. Da nun 1 l Wasser 1000 g wiegt, so erhält man das specifische Gewicht des Dampfes im Verhältniss zu Wasser, wenn man $\frac{P}{1000}$ rechnet. Der reciproke Werth dieses specifischen Gewichtes wird **specifisches Volum** genannt. Um nicht unnöthigerweise viele Decimalstellen anzuschreiben, rechnet man jedoch häufiger mit P und V, statt mit $\frac{P}{1000}$ und $1000\,V$, d. h. man giebt das Gewicht eines Liters Dampf in Grammen (statt in Kilogrammen) und das Volum eines Grammes Dampf (statt eines Kilogrammes) in Litern an.

Wir wollen als Beispiel das Volumen eines Grammes Wasserdampf bei 58·2° C. berechnen. Aus der Spannkraftstabelle S. 192 finden wir durch Interpolation

$$f = 137{\cdot}52\,\text{mm},\ T = 272{\cdot}6 + 58{\cdot}2 = 330{\cdot}8,$$

also

$$V = \frac{330{\cdot}8}{0{\cdot}2885\,.\,137{\cdot}52} = 8{\cdot}34\,\text{l}.$$

Ein Liter dieses Dampfes wiegt daher $\frac{1}{8{\cdot}34} = 0{\cdot}12$ g.

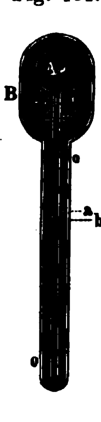
Eine Anzahl so berechneter Werthe findet sich in der unten folgenden Tabelle Spalte 4, wobei jedoch die Zahlen ein klein wenig differiren, weil bei deren Berechnung für α der Werth 0·00365 entsprechend einem absoluten Nullpunkt $= -274$ zu Grunde gelegt wurde.

Wie wir bereits im vorigen Paragraphen hervorgehoben und durch Zahlen belegt haben, stimmen die beobachteten specifischen Gewichte des

Dampfes beim Sättigungspunkte und in der Nähe desselben mit den auf diese Weise berechneten nicht genau überein. Dies ergab sich schon aus älteren Beobachtungen von Cagniard de la Tour, dann aus Messungen von Bineau an Ameisensäure, von Cahours an Essigsäure, von Régnault, Hirn, Horstmann, Fairbairn und Tate am Wasserdampf, endlich von Herwig an Dämpfen von verschiedenen Flüssigkeiten; dasselbe zeigten endlich auch die condensirten Gase, Kohlensäure, schweflige Säure und neuestens Sauerstoff, Wasserstoff etc.

Die Untersuchungsmethoden waren theils die schon im vorigen Paragraphen beschriebenen oder Modificationen derselben, theils solche wesentlich eigenthümlicher Art. Zu den letzteren gehören insbesondere die von Fairbairn und Tate angewendeten, die wir kurz beschreiben wollen. Das ebenso einfache als sinnreiche Princip wollen wir zuerst an dem Schema Fig. 151 erläutern. Man denke sich zwei Gefässe A und B mit nach abwärts angesetzten Röhren $i\,i$ und $o\,o$ in einander gesteckt, so dass das äussere Gefäss B mit der verschlossenen Röhre $o\,o$ das innere ganz einschliesst. Die Communication beider ist durch die Quecksilbersäulen unterbrochen. Beide Räume A und B sind luftleer, A enthält eine gewogene kleine Menge Wasser (vom Gewicht P), B enthält einen grossen Ueberschuss von Wasser. Das Ganze denke man sich auf eine höhere genau messbare Temperatur t gebracht. Offenbar wird, so lange nicht alles Wasser in A verdampft ist, sowohl in A als in B die gleiche Spannung, nämlich jene, welche dem Maximum der Spannkraft für die Temperatur t entspricht, herrschen. Es wird daher die innere Quecksilbersäule constant um jene Höhe $a\,b$ die äussere Säule überragen, welche dem Drucke der Wassersäule über b entspricht. Sobald nun aber mit allmälig steigender Temperatur t endlich alles Wasser in A völlig verdampft ist, muss beim weiteren Erwärmen die Spannkraft des in B enthaltenen gesättigten Dampfes grösser werden, als die Spannkraft des in A enthaltenen ungesättigten Dampfes.

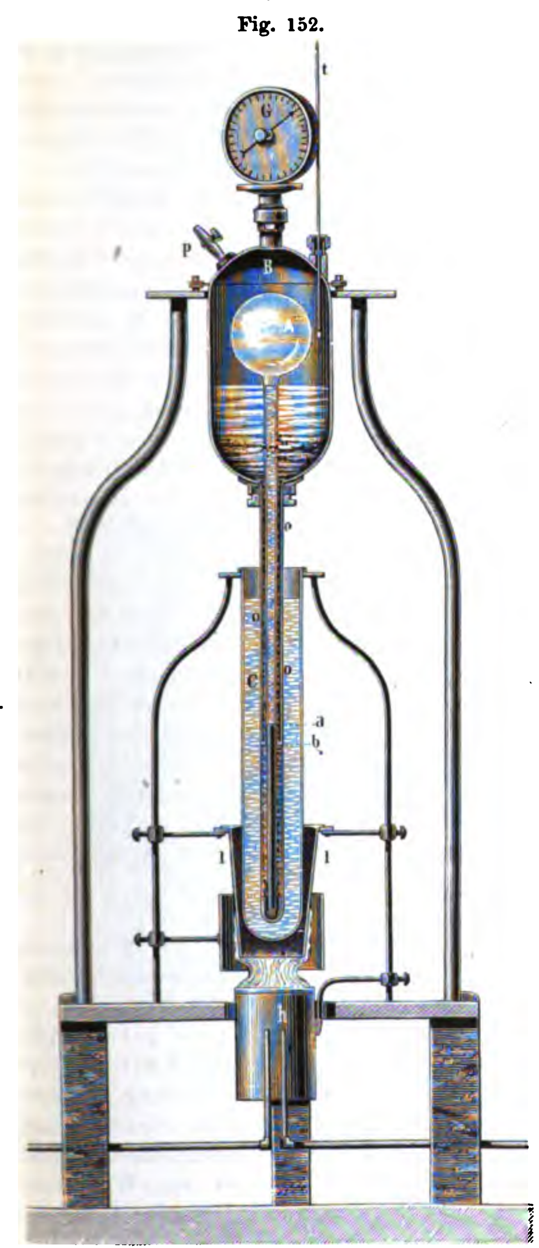
Fig. 151.



Man beobachtet also jene Gränztemperatur t, bis zu welcher die Höhendifferenz $a\,b$ constant bleibt und ermittelt durch Kalibration das Volum V des Gefässes A bis zum Theilstriche a. Man hat dann Gewicht P, Volum V und Temperatur t des eben noch gesättigten Dampfes; den Druck f erhält man aus den Spannkraftstabellen mittelst t und hat demnach alle Elemente zur Berechnung des gesuchten specifischen Gewichtes des bei t^0 gesättigten Dampfes. Nach diesen Erörterungen wird der Leser nun auch in den Abbildungen Fig. 152 und Fig. 153 sich zurechtfinden, welche wir mit gütiger Erlaubniss des Verfassers R. Rühlmann's Handb. d. mechan. Wärmetheorie entnehmen. Das Gefäss B ist aus Kupfer und zerlegbar mit angesetzter Glasröhre $o\,o$, das Gefäss A ein Glasballon mit angeschmolzener Glasröhre $i\,i$, p ist

ein Hahn, *G* ein Manometer, welches eigentlich entbehrlich ist, da man den Druck aus den Angaben des Thermometers *t* ableiten kann. *C* ist ein Oelbad, welches in einem Sandbade steht. Die Erwärmung geschieht theils durch den Gasbrenner *e e e*, Figur 153 (a. f. S.), theils durch den Brenner *h*.

Fig. 152.



Beim Versuche wird zuerst der Ballon *A* sammt Röhre wie ein Barometer gefüllt und eine gewogene Wassermenge in einem Fläschchen eingeführt. Dann wird die vorläufig verschlossene Röhre *i i* in die mit Quecksilber bis oben gefüllte weitere Röhre *o o* gestülpt und wieder geöffnet. Nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers wird der Ballon *A* mittelst eines (nicht abgebildeten) Dreifusses befestigt, dann das Gefäss *B* luftdicht verschlossen, durch den Hahn *p*, ausgepumpt, mit Wasser gefüllt und letzteres durch längeres Kochen von aller Luft befreit, worauf *p* neuerdings verschlossen wird. Das Weitere ist bereits erklärt.

Für Temperaturen unter 100° wurde der Apparat modificirt, so zwar, dass unten beide Röhren offen waren und in ein offenes Quecksilberreservoir mündeten. Die Temperatur des eben überschrittenen

Sättigungspunktes wurde dann aus der Höhe des Druckes abgeleitet, indem die Messungen von Régnault zur Grundlage dienten. Diese letzteren Versuche beruhen also auf einem andern Principe.

Fig. 153.



Wir geben die Resultate von Fairbairn und Tate auszugsweise in der nachfolgenden Tabelle Spalte 2 (S. 245). Die genannten Physiker haben aus denselben eine empirische Relation abgeleitet. Bezeichnet man mit F den Druck in Kilogrammen auf den Quadratmeter, so ist das specifische Gewicht des gesättigten Dampfes:

$$S = 0{\cdot}02562 + \frac{17098}{F + 246{\cdot}67}.$$

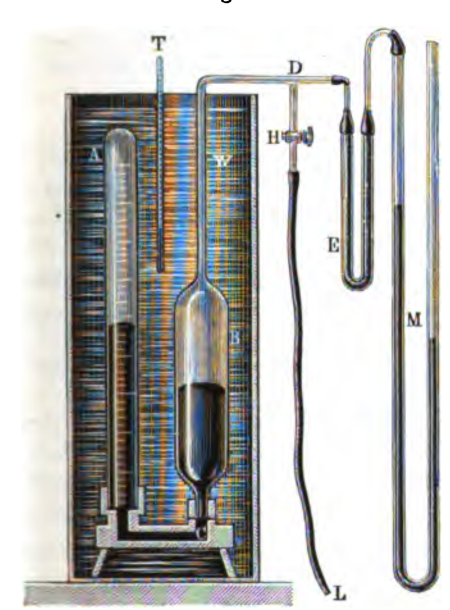
Da ein Quecksilberprisma von 1 □ m Basis und 1 mm Höhe 13·596 kg wiegt, so ist ein Druck von 1 mm Quecksilberhöhe 13·596 mal so gross als der eines Kilogramms auf 1 □ m. Man hat daher für F einzusetzen $\frac{f}{13{\cdot}596}$, falls man den Druck in Millimetern Quecksilberhöhe einführen will.

Herwig (Pogg. Ann. Bd. CXXXVII) hat eine Untersuchung der specifischen Gewichte gesättigter Dämpfe mittelst eines von Wüllner construirten Apparates nach einer Methode ausgeführt, welche als eine Vervollkommnung der Gay-Lussac'schen

Methode angesehen werden kann. Wie bei dieser wird nämlich ein abgewogenes Flüssigkeitsquantum bei bestimmter Temperatur in Dampf verwandelt. Das zugehörige Volum wird aber diesmal bei jenem Drucke gemessen, welcher dem Maximum der Spannkraft gleichkommt.

Es muss deshalb, zum Unterschied von Gay-Lussac's Verfahren, der Druck, unabhängig von der Temperatur, willkürlich veränderlich sein. Wir geben in Fig. 154 eine schematische Zeichnung des Apparates, welche uns die Anordnung der Hauptheile übersehen lässt; eine genaue Zeichnung und Beschreibung findet sich in Wüllner's Lehrbuch 2. Aufl. Bd. III, S. 665. In dem heizbaren Wasserbade *W* befindet sich das mit Volumscala versehene gläserne Dampfrohr *A* von 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser, welches durch einen Canal *C* der eisernen Fussplatte mit dem Glasgefässe *B* und weiterhin über *D* einerseits mit dem Chlorcalciumrohr *E* und dem Manometer *M*, andererseits mit der Luftpumpe (Compressions- oder Verdünnungspumpe) in Verbindung steht. Das Rohr *A* wird zuerst mit Quecksilber gefüllt, dann wird ein Glaskügelchen mit der gewogenen Flüssigkeitsmenge eingeführt und das Rohr in der Fussplatte befestigt. Das Volum etwa vorhandener Luft wird durch Messung bei verschiedenem Drucke ermittelt. Nach dem Zerplatzen des Kügelchens wird zuerst eine constante Temperatur des Bades, dann mittelst der Pumpe ein solcher Druck hergestellt, bei welchem sicher alle Flüssigkeit in Dampf verwandelt ist, dann der Druck allmälig bis zum Sättigungspunkte erhöht und das Dampfvolum bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass die Condensation der Dämpfe schon bei einem etwas kleineren Drucke beginnt, als dann der constante Druck beträgt, welcher dem Maximum der Spannkraft gleichkommt.

Fig. 154.



Wir haben diese Anomalie, welche insbesondere bei Gemischen von Dampf und Gas in höherem Grade vorkommt, bereits im §. 42 erwähnt.

Herwig hat aus seinen Versuchen ebenfalls eine empirische Relation abgeleitet, welche einen ziemlich einfachen Zusammenhang zwischen der wirklichen Dichte $\varDelta$ der gesättigten Dämpfe, ihrer normalen (aus dem Moleculargewichte berechneten) Dichte D und der absoluten Temperatur $T = t + 272{\cdot}6^0$ ausspricht. Dieses empirische Gesetz lautet:

$$\varDelta = D \,.\, 0{\cdot}0595 \sqrt{T}.$$

0·0595 ist eine constante Zahl, welche nach Herwig für alle von ihm untersuchten Dämpfe (Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Wasser, Aether, Bromäthyl) geltend bleibt. Z. B. ist das Moleculargewicht des Wassers $= 18$, also die normale Dampfdichte $D = \frac{18}{28{\cdot}94} = 0{\cdot}622$.

Bei 30·82° C. ist demnach die wirkliche Dichte des gesättigten Wasserdampfes nach Herwig's Formel: $\varDelta = 0{\cdot}622 \,.\, 0{\cdot}0595 \sqrt{30{\cdot}82 + 272{\cdot}6} = 0{\cdot}6457$, während sie nach Régnault's Messungen beträgt: 0·6469.

Um mittelst der Relation von Herwig das Volum eines Grammes gesättigten Wasserdampfes in Litern zu erhalten, brauchen wir nur in Gleichung 2) §. 50 für $P = 1$ zu setzen und statt 0·622 den Werth $0{\cdot}622 \,.\, 0{\cdot}0595 \sqrt{T}$ zu substituiren.

Wir erhalten

$$V = \frac{T}{0{\cdot}622 \,.\, 0{\cdot}0595 \sqrt{T} \,.\, 0{\cdot}4639 f} = \frac{36{\cdot}23 \sqrt{T}}{0{\cdot}622 f} = \frac{58{\cdot}25 \sqrt{T}}{f}.$$

Allgemein erhalten wir für einen gesättigten Dampf, dessen normale Dampfdichte (im Verhältnisse zu Luft gleicher Temperatur und Spannkraft) $= D$ ist, das Volum eines Grammes $V = \frac{36{\cdot}23 \sqrt{T}}{D f}$ Liter.

Die nach Herwig's Relation berechneten Volumina des gesättigten Wasserdampfes fallen jedoch beträchtlich kleiner aus, als die von Fairbairn und Tate gefundenen, wie man aus den beispielsweise berechneten Werthen in Spalte 5 der nachfolgenden Tabelle ersehen kann.

Ausser den empirischen Gleichungen von Fairbairn und Tate und von Herwig besitzen wir noch eine von Clausius aus der mechanischen Theorie der Wärme abgeleitete Gleichung, welche das specifische Gewicht der Dämpfe aus der latenten Wärme, den Spannkraftstabellen der Dämpfe und dem mechanischen Wärmeäquivalent zu berechnen gestattet. Wir können diese Formel hier noch nicht ableiten, geben jedoch einige nach derselben berechneten Werthe in der nachfolgenden Tabelle, Spalte 3, um zu zeigen, wie nahe dieselben mit den zehn Jahre später ermittelten Werthen von Fairbairn und Tate übereinstimmen.

1	2	3	4	5
Temperatur in Celsiusgraden	Volumen eines Gramms gesättigten Wasserdampfes in Litern			
	Nach den Beobachtungen von Fairbairn und Tate	Nach der Berechnung von Clausius	Aus dem Moleculargewicht unter Annahme des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes berechnet	Nach Herwig's Relation berechnet
58·20	8·275	8·23	8·38	7·72
68·51	5·334	5·29	5·41	
70·75	4·920	4·83	4·94	
79·40	3·438	3·43	3·52	
92·65	2·150	2·11	2·18	1·92
117·16	0·943	0·947	0·991	0·85
124·16	0·759	0·769	0·809	
130·67	0·635	0·639	0·674	
134·86	0·584	0·569	0·602	
139·21	0·497	0·505	0·537	
144·74	0·450	0·437	0·466	0·384

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Abweichungen der Dampfvolumina von den aus dem Moleculargewicht mittelst des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes abgeleiteten Werthen innerhalb der hier eingehaltenen Temperaturgränzen nicht gross sind, dass man daher die letzteren immerhin als Annäherungswerthe benutzen darf. In der folgenden aus der vorigen Auflage herübergenommenen Tabelle sind zum bequemeren Gebrauche die specifischen Gewichte und die specifischen Volumina des Wasserdampfes in der angegebenen Weise für abgerundete Temperaturwerthe berechnet enthalten.

Temperatur t	Spannkraft f	Specifisches Gewicht (Wasser = 1) oder Gewicht eines Liters gesättigten Dampfes in Kilogrammen	Specifisches Volum (Wasser = 1) oder Volum eines Kilogramms gesättigten Dampfes in Litern
0	4·6	0·00000491	203521
+ 20	17·4	0·00001731	57767
50	92·0	0·00008314	12030
100	760·0	0·00059470	1681
120	1491·3	0·00105764	945
160	4651·6	0·00313690	317
180	7646·4	0·00492866	203
200	11688·9	0·00721669	140

Diese Tabelle lässt übersehen, wie rasch mit steigender Temperatur das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes steigt. Um dies noch anschaulicher zu machen, ist die Zunahme der Dichtigkeit in Fig. 125 auf S. 190 von 100° an durch die Curve bfg dargestellt, und zwar so, dass dieselbe Länge, welche, als Ordinate aufgetragen, eine Spannkraft von 760 mm repräsentirt, für diese Curve eine Dichtigkeit 0·0005947 darstellt, dass also der Höhenunterschied zwischen zwei auf einander folgenden Horizontallinien einem Dichtigkeitsunterschied von 0·0005947 entspricht.

51 **Condensation der Dämpfe und Gase.** Gesättigte Dämpfe werden sowohl durch Abkühlung allein, als durch Druckerhöhung allein, sowie durch beide Mittel zusammen tropfbar flüssig gemacht, und zwar muss die geringste Abkühlung oder Compression sogleich eine Verflüssigung eines Theils des Dampfes zur Folge haben.

Ungesättigte Dämpfe oder Gase müssen erst durch Abkühlung oder Compression oder beide Mittel zugleich in gesättigte Dämpfe verwandelt werden, bevor eine theilweise Verflüssigung eintreten kann. Man hat schon lange vermuthet, dass die Gase sich nur dadurch von den gewöhnlichen Dämpfen unterscheiden, dass sie noch weit von ihrem Sättigungspunkt entfernt seien.

Es ist zuerst H. Davy und Faraday gelungen, solche Gase zu condensiren, welche man bis dahin für permanent gehalten hatte. Das Verfahren, dessen sie sich bedienten, bestand darin, die Gase in einer gebogenen starken vollkommen verschlossenen Glasröhre zu entwickeln.

Die Gase condensiren sich dann durch ihren eigenen Druck. Ein Beispiel wird dies klar machen.

Man bringe in eine starke Glasröhre etwas Cyanquecksilber, schmelze die Röhre zu und biege sie, wie Fig. 155 zeigt. Wenn man nun das längere Ende dieser Röhre, in welchem sich das Cyanquecksilber befindet, mittelst einer Spirituslampe vorsichtig erwärmt, so bildet sich Cyangas, welches sich am andern Ende verdichtet, wenn man dasselbe in kaltes Wasser eintaucht.

Fig. 155.

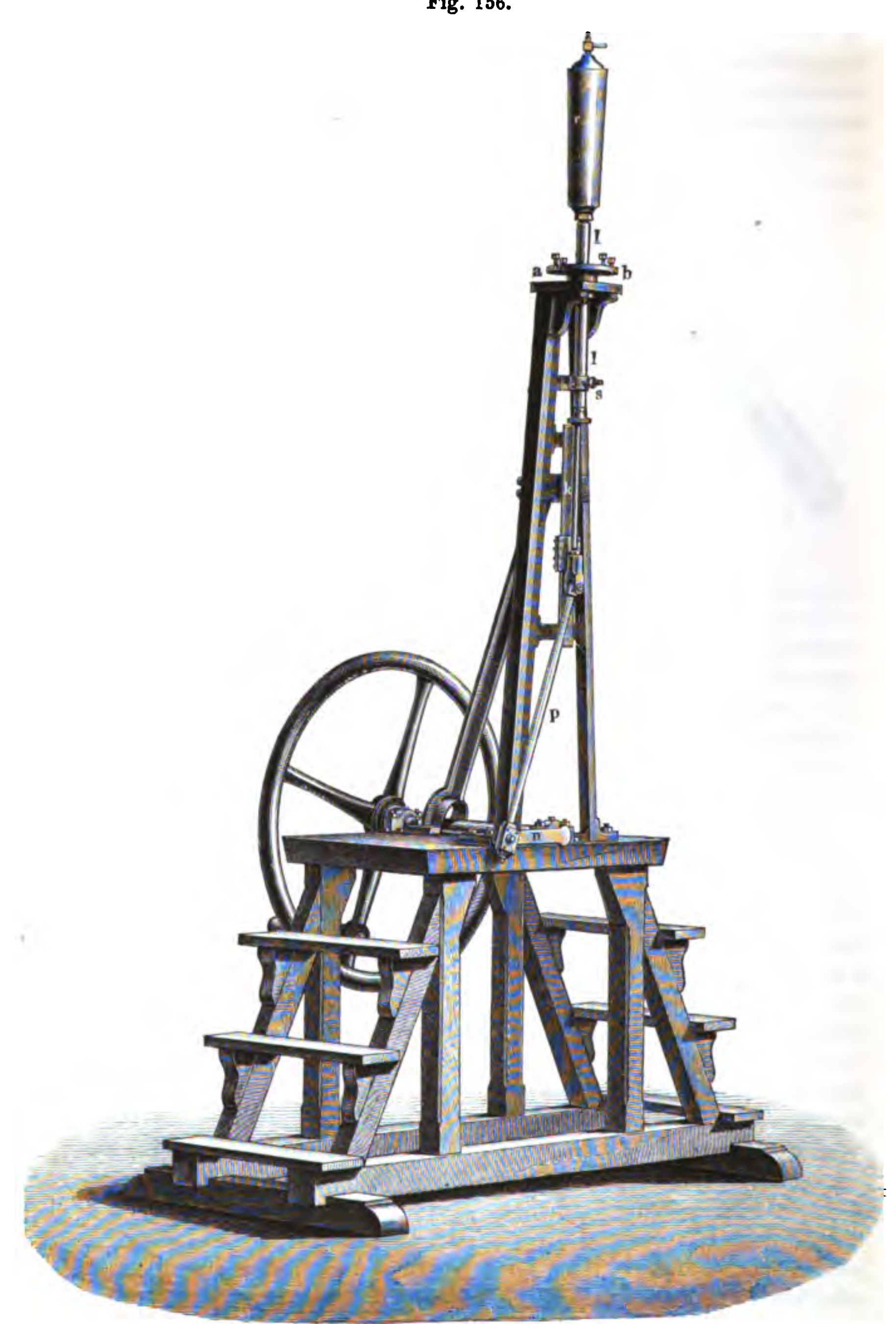
Um Schwefelwasserstoffgas zu verdichten, füllt man ein starkes Glasrohr ungefähr bis auf $\frac{1}{3}$ des Inhalts mit Doppeltschwefelwasserstoff ($H S_2$), einer gelblichen ölartigen Flüssigkeit, und schmilzt es dann vor dem Löthrohre zu. Die Flüssigkeit zersetzt sich nach und nach von selbst in Schwefel, welcher in schönen durchsichtigen Krystallen sich ausscheidet, und Schwefelwasserstoffgas, welches, weil es nicht entweichen kann, durch seinen eigenen Druck condensirt wird und als eine klare wasserhelle Flüssigkeit über den Schwefelkrystallen schwimmt.

Auch schweflige Säure, Chlor, Ammoniak, Salzsäure, Kohlensäure, salpetrige Säure hat man durch ähnliche Verfahrungsarten flüssig gemacht.

Thilorier hat zuerst einen Apparat construirt, um eine ziemlich bedeutende Menge Kohlensäure zu condensiren; die Anwendung desselben ist aber gefährlich, indem er nicht die nöthige Garantie gegen Explosionen bietet; und in der That sind schon mehrere Unglücksfälle durch Platzen des Thilorier'schen Apparates entstanden. Natterer in Wien hat aber einen sehr zweckmässigen, ganz sicheren Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure construirt, welchen Fig. 156 (a. f. S.) darstellt; *l* ist ein Rohr, welches dem zur Ladung einer Windbüchse dienenden Rohre entspricht. Während das Rohr, welches zum Laden der Windbüchse dient, am unteren Ende einfach eine Oeffnung hat, durch welche die äussere Luft eintritt, so ist hier diese Oeffnung mit einem kurzen messingenen Ansatzrohre *s* versehen, an welches der Kautschukschlauch angesteckt wird, der zu einem mit Kohlensäure gefüllten Gasometer oder zu einem Apparate führt, in welchem beständig Kohlensäure entwickelt wird. In unserer Figur ist dieser Schlauch weggelassen.

Oben ist an den Lauf *l* eine starke Flasche *r* von Schmiedeeisen aufgeschraubt, welche dem Windbüchsenkolben entspricht und auch ähnlich eingerichtet ist; da, wo sie auf die Röhre aufgeschraubt wird,

Fig. 156.



befindet sich nämlich ein Ventil, welches sich nach innen öffnet und nach aussen schliesst. Die auf einen Druck von 150 Atmosphären geprüfte Flasche ist Fig. 157 im Durchschnitt dargestellt. Oben ist ein eiserner Aufsatz *g* angesetzt, in welchen eine horizontale messingene Röhre *n* mit feiner Oeffnung mündet. *g* ist in der Mitte durchbohrt, so dass, wenn man die Schraube *t* bis zu einer gewissen Gränze in die Höhe schraubt, das Gas aus der Flasche durch *g* und das Rohr *n* ausströmen kann; wenn aber *t* heruntergeschraubt wird, so ist die Ausflussöffnung ver-

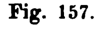
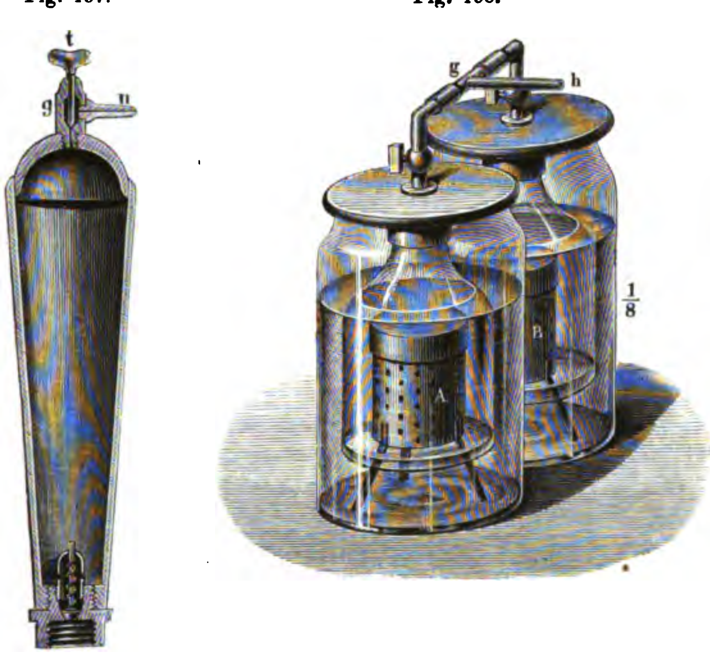


Fig. 157. Fig. 158.



schlossen. Der untere Theil der Flasche *r* ist während des Einpumpens mit einem auf die Metallplatte *ab* aufgeschraubten Kupfergefäss umgeben, welches mit Eiswasser oder einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) gefüllt wird, um die gehörige Abkühlung zu bewirken.

Das Einpumpen des Gases in die Flasche geschieht mit Hülfe einer Kurbel und eines Schwungrades. Die Kolbenstange *k* ist unten an einem messingenen Querstücke befestigt, welches zur Sicherung der verticalen Bewegung durch Coulissen geführt wird, welche auf beiden Seiten des Gestelles angebracht sind. Die Art, sowie die Uebertragung der Bewegung ist aus der Figur ersichtlich.

Lenoir und Forster in Wien liefern diesen Apparat neuestens in verbesserter Gestalt. Das Gestell ist ganz von Eisen, das Behältniss für die Kältemischung zweckmässiger montirt und ein Zählwerk

beigegeben, um die Anzahl der Kolbenstösse zu registriren. Eine verbesserte liegende Construction liefert A. Schultz in Wien, Alleegasse 43.

Ein zur Entwickelung der Kohlensäure sehr zweckmässiger Apparat ist in Fig. 158 (a. v. S.) in $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ der natürlichen Grösse dargestellt. Zwei Gasometer von der Form der Döbereiner'schen Wasserstoff-Zündmaschine sind mit einem gemeinschaftlichen Ausströmungsrohr gh versehen. Unter der Glocke eines jeden der beiden Gasometer steht ein von drei Beinen getragenes durchlöchertes Gefäss von Kupferblech, welches mit Marmorstücken (oder mit Stücken eines andern thonerdefreien Kalksteins) gefüllt ist. Die Entwickelungsflüssigkeit ist verdünnte Salzsäure (1 Wasser auf 1 Salzsäure). Von gh aus geht die Kohlensäure zunächst durch ein Chlorcalciumrohr, um sie von Wasserdampf, und dann durch ein Rohr mit doppelt-kohlensaurem Natron, um sie von Salzsäure zu befreien; die so gereinigte Kohlensäure gelangt dann durch das schon besprochene Kautschukrohr nach s und in das Laderohr l.

Vor dem Beginne des Versuches wird das Gewicht des Recipienten bestimmt. Nachdem er aufgeschraubt ist, werden 20 bis 30 Umdrehungen gemacht, worauf man das Gas mit der im Recipienten befindlichen atmosphärischen Luft durch das geöffnete Röhrchen n entweichen lässt; hierauf wird dasselbe wieder geschlossen, und nun beginnt erst das eigentliche Comprimiren.

Wenn man in jedes der Gasometer A und B, Fig. 158, $\frac{1}{2}$ kg Marmorstücke eingefüllt hat, so kann man zu pumpen fortfahren, bis aller Kalk verzehrt ist. Es befinden sich alsdann etwas über 300 g flüssiger Kohlensäure im Ballon r. Es ist jedoch zweckmässig, während des Pumpens mehrmals den Recipienten abzuschrauben, den Kolben neu einzuölen und durch Wägung sich zu überzeugen, dass die Pumpe gut fungirt. Jeder Kolbenhub schafft ca. 0·1 g Kohlensäure in die Flasche, so dass etwa 3000 Kolbenhube erforderlich sind, um dieselbe mit 300 g zu füllen.

Wenn man den mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Recipienten, Fig. 157, umkehrt, und die Schraube t, welche nun nach unten gerichtet ist, öffnet, so dringt ein Strahl flüssiger Kohlensäure aus dem Röhrchen n hervor, welche so rasch verdunstet, dass eine bedeutende Wärmebindung stattfindet. In Folge davon findet eine so grosse Temperaturerniedrigung statt, dass ein Theil der Kohlensäure selbst in den festen Zustand übergeht, es bilden sich schneeähnliche Flocken von Kohlensäure. Um diese feste Kohlensäure zu sammeln, dient der Behälter Fig. 159. Zwei kurze Cylinder von Messingblech, AB und CD, welche auf der einen Seite mit einem gewölbten Boden geschlossen sind, werden so zusammengesteckt, dass sie einen geschlossenen Raum bilden. Sind die beiden Hülsen zusammengesteckt, so können sie durch zwei Schliessen, von denen in unserer Figur nur die vordere ab sichtbar ist, fest zusammengehalten werden. In Fig. 160 ist der untere Theil dieser Vorrichtung im Grund-

riss dargestellt. Eine Röhre *d* führt in den Behälter hinein; in diese Röhre *d* wird das an der Flasche Fig. 157 befindliche Röhrchen *n* hineingesteckt und dann die Schraube *t* geöffnet. Die Kohlensäure strömt nun in den Behälter Fig. 159, dessen Handgriffe auf beiden Seiten hohl sind, so dass durch die Löcher in den beiden Böden die verdampfende Kohlensäure entweichen kann, während die feste schneeartige in dem Blechgefässe gesammelt wird. Man braucht nur nach Zurücklegung der Schliessen die beiden Theile auseinander zu nehmen, um die feste Kohlensäure herausnehmen zu können.

Statt dieser Blechbüchse verwendet man neuestens mit Vortheil einen Beutel aus Wollentuch, Fig. 161, welcher ähnlich wie ein Tabaks-

Fig. 160.

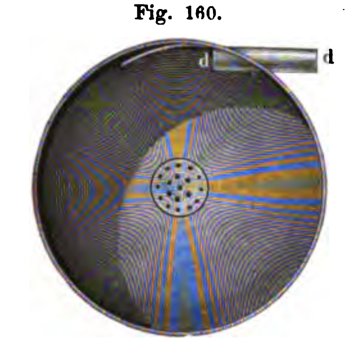


Fig. 159.



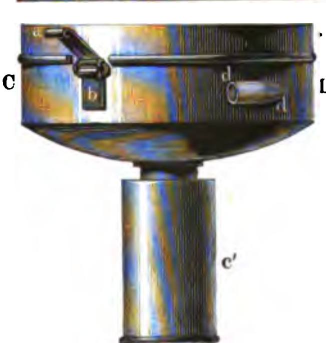


Fig 161.



beutel mit Schnüren zusammengezogen werden kann. In der Mitte des kreisförmigen Tuchfleckes ist ein messingenes Röhrchen *r* eingesetzt, welches über die Ausflussspitze der Kohlensäureflasche gesteckt wird. Die gasförmige Kohlensäure entweicht durch die Poren des Tuchbeutels, während die festgewordene zurückgehalten wird. Um möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, ist es sehr vortheilhaft, die Kohlensäureflasche vorher in einer Kältemischung recht tief abzukühlen.

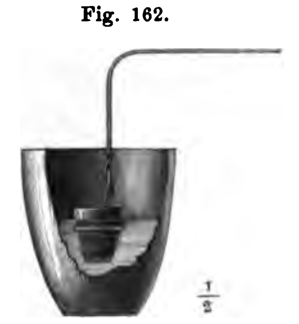
Die feste Kohlensäure hat eine sehr niedrige Temperatur, da sie aber wegen ihrer lockeren Beschaffenheit die Wärme schlecht leitet,

kann sie ohne Gefahr mit der Hand berührt werden. Erst beim Drücken mit den Fingern entsteht ein Schmerzgefühl. Will man daher mittelst der condensirten Kohlensäure Abkühlungswirkungen erzielen, so muss man sie in Aether lösen, wodurch man eine Flüssigkeit von etwa — 90⁰ erhält. Giesst man solche Lösung auf Quecksilber, das in einer centimeterhohen Schichte den Boden eines Becherglases bedeckt, so gefriert dasselbe in kurzer Zeit. Lässt man einen hakenförmig gebogenen Draht in dasselbe eingefrieren, so kann derselbe nachher zum Herausziehen des erstarrten Quecksilberblocks dienen. Man kann denselben auf einem abgekühlten Ambos hämmern. Taucht man den Quecksilberblock in eiskaltes Wasser, so schmilzt er, während das Wasser gefriert, wobei dasselbe um die niederrieselnden Quecksilberstrahlen herum Eisröhrchen bildet. Tropft man von dem Kohlensäureäthergemisch ein wenig auf den dicken spröden Boden gläserner Gefässe, so gelingt es meistens, diese dadurch zum Springen zu veranlassen, weil die örtliche Zusammenziehung so beträchtlich ist, dass die umgebenden Schichten ihr nicht schnell genug folgen können.

Faraday hat mittelst condensirter Kohlensäure das Quecksilber sogar in einem glühenden Tiegel zum Gefrieren gebracht.

Fig. 162 stellt in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse die Zusammenstellung des Apparates dar, mit welchem man diesen schönen Versuch mit sicherem Erfolge ausführen kann. In einen glühenden Platintiegel, dessen Oeffnung ungefähr 4 cm beträgt, wird ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether aus einem etwas weiten Reagenzröhrchen eingegossen. Um das Röhrchen besser handhaben zu können, ist es von einem Drahtringe gehalten, dessen Enden zu einem Drahtstiele zusammengedreht sind. Nachdem das Gemenge in den glühenden Tiegel eingebracht worden ist, wird ein kleinerer gleichfalls durch einen Drahtring und einen Drahtstiel getragener Platintiegel, welcher ungefähr zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist, in das Gemenge eingesenkt, wie unsere Figur zeigt. Nach einigen Secunden ist das Quecksilber erstarrt. Man kann den aus der Kältemischung herausgehobenen kleinen Platintiegel umkehren, ohne dass das Quecksilber ausfliesst.

Fig. 162.

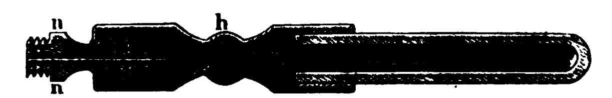


Wenn die aus dem grossen Tiegel entweichenden Aetherdämpfe sich entzünden, so ist dieser Umstand für das Gelingen des Versuchs durchaus nicht störend.

Um die verdichtete Kohlensäure in tropfbar flüssigem Zustande zu zeigen, wendet man die Vorrichtung Fig. 163 an. Sie besteht aus einer ziemlich engen, dickwandigen Glasröhre, in deren Messingfassung sich

ein Hahn *h* befindet, welchen unsere Figur gerade geöffnet im Durchschnitt zeigt. — Diese Fassung wird an die zu diesem Zwecke mit einem

Fig. 163.



Schraubengewinde versehene Ausströmungsröhre *n*, Fig. 157, angeschraubt. Man dreht nun die Flasche um, so dass *t* unten ist, und öffnet dann den Hahn *h* und die Schraube *t*. — Sobald das Glasrohr mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist, werden *t* und *h* geschlossen, das Glasrohr sammt seiner Fassung von der eisernen Flasche abgeschraubt und in einen dickwandigen Glascylinder gebracht, welcher mit kaltem Wasser gefüllt ist, um dadurch die Gefahr des Zerspringens zu verhindern.

Lenoir und Forster in Wien liefern mit flüssiger Kohlensäure gefüllte, zugeschmolzene Glasröhren und zwar mit verschieden starker Füllung. Die bei Zimmertemperatur zu $\frac{3}{4}$ gefüllten Röhren zeigen das Sieden der Kohlensäure bei Handwärme, wenn man den obern Theil durch Betropfen mit Aether abkühlt. Die zu $\frac{1}{4}$ gefüllten Röhren lassen bei + 25⁰ alle Flüssigkeit in Dampf verwandeln, so dass sie ganz leer erscheinen.

Eine dritte Sorte enthält bei Zimmertemperatur nur Dampf, der sich condensirt, wenn man Aether aufgiesst. Endlich werden Röhren geliefert, welche bei 27⁰ C. ganz gefüllt sind und dennoch bis 35⁰ erwärmt werden können, was sich durch die ausserordentliche Zusammendrückbarkeit der flüssigen Kohlensäure erklärt. Es versteht sich, dass dieser Versuch mit Vorsicht anzustellen ist. Die flüssige Kohlensäure ist äusserst dünnflüssig und zeigt charakteristische Wellenbewegungen.

Die Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure bietet eine merkwürdige Erscheinung dar, sie ist nämlich ungefähr viermal so gross als die der Luft; während sich die Luft bei einer Temperaturerhöhung von 0⁰ bis auf 30⁰ um 0·109 ihres Volumens ausdehnt, soll sich die flüssige Kohlensäure unter gleichen Umständen um 0·423 ihres Volumens ausdehnen. Es folgt daraus, dass das specifische Gewicht der flüssigen Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen sehr ungleich sei; es ist

bei — 20⁰	0·90
0⁰	0·83
+ 30⁰	0·60

die Dichtigkeit des Wassers gleich 1 gesetzt.

Man kann auch Stickstoffoxydul mit Hülfe des Natterer'schen Apparates verdichten; nur ist es dann räthlich, statt des Oels Wasser als Schmiermittel zu nehmen, da sich das Oel wie in Sauerstoff ent-

zünden könnte. Das aus der feinen Oeffnung im Röhrchen *n*, Fig. 157, ausströmende Stickstoffoxydul erhält man auch in freier Luft im flüssigen Zustande. Natterer sammelte ein kleines Trinkglas voll dieser Flüssigkeit, die sich bei weitem länger erhielt als feste Kohlensäure. Ein zu diesem Zwecke eigens vorgerichtetes Thermometer sank auf — 105°, aus der Flüssigkeit herausgezogen, sank es noch auf — 115°, indem es sich mit einer Kruste von festem Stickstoffoxydul überzog. Alkohol von 0·84 specifischem Gewicht wird bei diesen niedrigen Temperaturen zähe, solcher von 0·797 specifischem Gewicht wird bedeutend dickflüssig. Unter einer guten Luftpumpe sinkt die Temperatur dieser Flüssigkeit nach Pictet bis — 140° unter Null, was die tiefste bis jetzt erreichte Temperatur ist.

Die Temperaturerniedrigung, welche durch rasches Verdampfen einer Flüssigkeit entsteht, ist natürlich um so bedeutender, je tiefer der Siedepunkt der Flüssigkeit liegt und je grösser ihre Verdampfungswärme ist.

Um die Verhältnisse näher zu untersuchen, bei denen die Condensation der Gase stattfindet, eignet sich der in Fig. 164 dargestellte Compressionsapparat von Magnus.

In den Glascylinder *A* wird ein Träger *C* eingesetzt, an welchem mehrere Röhren in Form abgekürzter Heberbarometer befestigt sind, welche, mit Quecksilber abgesperrt, Luft, schweflige Säure, Ammoniakgas oder Cyangas enthalten. Der Apparat wird sodann mit Wasser gefüllt und in seine obere Messingfassung der Aufsatz aufgeschraubt, welchen die Figur zeigt.

Mit Hülfe der Druckpumpe kann man nun den Inhalt des Cylinders *A* in der Weise comprimiren, wie es im ersten Bande S. 138 bereits angegeben wurde.

Das Röhrchen, welches die Luft enthält, ist graduirt und dient dazu, die Stärke des Druckes zu messen, welchem die Gase ausgesetzt sind. Ist die Luft bis auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ ihres ursprünglichen Volumens comprimirt, so ist der Druck, welchem die Gase ausgesetzt sind, gleich 2, 4, 8 Atmosphären.

Im Anfange steigt das Quecksilber in allen Röhren gleichmässig; die Gase verhalten sich also ganz wie die Luft, und dieses Verhalten zeigt jeder Dampf, wenn er nicht im Maximum seiner Spannkraft ist, d. h. wenn ein gegebener Raum noch nicht so viel Dampf enhält, als bei der bestehenden Temperatur möglich ist. Durch fortwährende Compression der genannten Gase wird aber bald dieser Punkt erreicht. Bei einer Temperatur von 15° wird die schweflige Säure zu einem gesättigten Dampf, wenn sie durch einen Druck von nahezu vier Atmosphären comprimirt ist. Ist diese Gränze erreicht, so sieht man, wie sich das Innere des Röhrchens, welches die schweflige Säure enthält, gleichsam mit Thautröpfchen bekleidet, weil ein Theil des Gases schon zu Flüssigkeit ver-

dichtet ist. Pumpt man nun noch weiter fort, so wird die schweflige Säure alsbald in eine wasserhelle Flüssigkeit verwandelt.

Fig. 164.



Dieselben Erscheinungen beobachtet man auch beim Cyangas und beim Ammoniakgas, nur tritt ihre Condensation erst bei einem stärkeren Drucke ein.

Anfangs ist die Volumenverminderung in allen vier Röhren gleich, sobald aber für ein Gas der erwähnte Gränzpunkt erreicht ist, wird bei fernerem langsamen Pumpen sein Volumen rasch abnehmen, und bald alles Gas in Flüssigkeit verwandelt sein, während der Gipfel der Quecksilbersäule im Luftröhrchen fast unverändert stehen bleibt.

Hat man die drei Gase vollständig zu tropfbaren Flüssigkeiten condensirt, so kann man nun bei Oeffnung des Apparates die umgekehrte Erscheinungsreihe beobachten.

Bringt man den Hahn *s* in eine solche Stellung, dass der Glascylinder *A* mit dem Wassergefäss *F* in Verbindung kommt, so tritt das vorher eingepumpte Wasser wieder aus *A* nach *F* zurück, die Gase dehnen sich wieder aus. Wenn man den Hahn allmälig dreht, so dass der Druck in *A* nur nach und nach abnimmt, so beobachtet man folgende Erscheinungen.

Anfangs dehnt sich nur Luft aus; in den anderen Röhren sinkt das Quecksilber noch nicht, bis der Punkt erreicht ist, wo die Spannkraft der Dämpfe dem Druck das Gleichgewicht halten kann; in diesem Moment bilden sich aus der Flüssigkeit Dämpfe, welche das Quecksilber des entsprechenden Röhrchens nun so rasch niederdrücken, dass es alsbald den Stand des Quecksilbers in der Luftröhre erreicht hat. Dies findet natürlich zuerst beim Ammoniak statt. Schliesst

man den Hahn in dem Augenblick wieder, wo sich die Ammoniakdämpfe gebildet und das Quecksilber niedergedrückt haben, so steht nun in der Luft- und in der Ammoniakröhre das Quecksilber gleich hoch, in den beiden anderen Röhren aber hat sich noch gar kein Gas aus der Flüssigkeit entwickelt. Lässt der Druck ferner nach, so wird sich zunächst aus dem flüssigen Cyangas, zuletzt aber aus der flüssigen schwefligen Säure wieder Gas bilden, und das Quecksilher alsbald so weit niederdrücken, dass es gleiche Höhe mit dem in der Luftröhre hat.

Das rasche Sinken des Quecksilbers rührt daher, dass, wenn einmal der Druck so weit abgenommen hat, dass er der Spannkraft der bei dieser Temperatur aus der Flüssigkeit sich bildenden Dämpfe gleich ist, nun auf einmal alle Flüssigkeit in die Gasform übergeht und das Quecksilber sehr rasch niederdrückt.

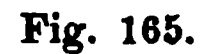
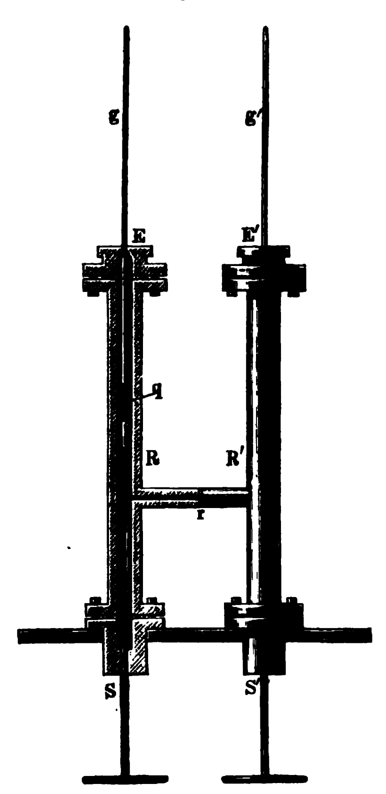


Fig. 165.



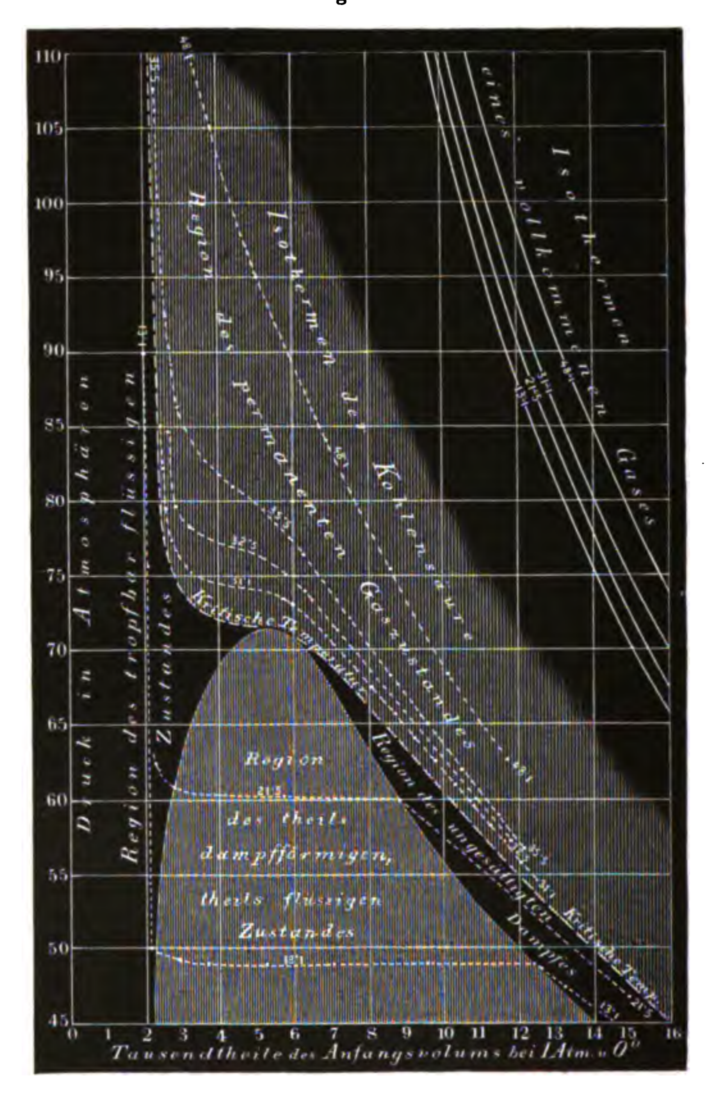
Ein Apparat, welcher viel höhere Drucke anzuwenden gestattet, wurde von Andrews construirt. Derselbe stimmt im Wesentlichen mit Pouillet's Apparat, Band I, Seite 210, überein; er besteht (Figur 165) aus zwei vertical gestellten kalt gezogenen kupfernen Röhren R und R' von grosser Stärke, welche durch eine horizontale Röhre r mit einander in Verbindung stehen. Durch die mit starken Liederungen versehenen oberen Endstücke E und E' gehen zwei dickwandige Glasröhren g und g', welche nach oben in sehr feine am Ende verschlossene Capillarröhren endigen. Eine dieser Röhren enthält Luft und dient gewissermaassen als Manometer, die andere enthält Kohlensäure. Diese beiden Gase sind durch Quecksilbertropfen q abgesperrt. Die unteren Endstücke der Kupferröhren sind mit wohl anschliessenden stählernen Schrauben S und S' versehen, welche beim Hineindrehen das im Apparat enthaltene Wasser oder Oel comprimiren und so auf die eingeschlossenen Gase einen Druck bis zu 500 Atmosphären auszuüben gestatten. Die vorstehenden Theile der Glasröhren können durch umgebende Bäder auf verschieden hohe oder niedrige constante Temperaturen gebracht wer-

den. Mittelst dieses Apparates verglich nun Andrews die gleichen Drucken entsprechenden Volumina von Luft und Kohlensäure in verschieden hohen Temperaturen und erhielt dabei Beobachtungsresultate, welche höchst interessant und wichtig genug sind, um im folgenden Paragraphen eine eingehende Auseinandersetzung zu verdienen.

Andrews' kritische Temperatur, Mendelejeff's absoluter Siedepunkt, Continuität des gasigen und flüssigen Zustandes. 52 Um das Verhalten der Kohlensäure (oder überhaupt eines Gases oder überhitzten Dampfes) während der Compression bei verschiedenen Temperaturen zur übersichtlichen Darstellung zu bringen, ist keine Methode zweckmässiger als die auch von Andrews angewendete graphische Darstellung durch ein System von Isothermen. Wir verfahren dabei in ganz analoger Weise, wie in §. 23 für die Luft. Unter dem Volum der Kohlensäure verstehen wir aber dann nicht allein das Volum des gasförmig gebliebenen Antheils, sondern wir rechnen auch das Volum der flüssig gewordenen Kohlensäure dazu. Da ferner der Maassstab der Abscissen und Ordinaten ein viel grösserer sein muss, als jener, den wir S. 107 angewendet haben, und wir doch mit der ganzen Zeichnung nicht über den Raum einer Blattseite hinausgehen wollen, so bringen wir nur das interessanteste Stück des ganzen Curvensystems zur Abbildung. Wir denken uns also in Fig. 166 (a. f. S.) längs der Abscisse wiederum eine am linken Ende verschlossene, am rechten Ende durch einen Kolben verschliessbare 5 m lange Röhre so angelegt, dass das verschlossene linksseitige Ende an den Nullpunkt zu liegen kommt. Die Röhre sei in 1000 Theile von je 5 mm Länge getheilt; die Zahlen 0 bis 16 bedeuten also Tausendstel des Anfangsvolums. Sobald der Kolben von rechts her bis zum Theilstrich 16 vorgedrungen ist, hat das Volum von 1 auf $\frac{16}{1000}$ abgenommen. Der Druck eines eingeschlossenen vollkommenen Gases würde also bis auf das $\frac{1000}{16}$ fache des Anfangsdruckes, also, wenn wir letzteren = 1 Atmosphäre setzen, bis auf 62·5 Atmosphären gestiegen sein. Wählen wir daher, um Raum zu sparen, den Anfangspunkt der Ordinaten so tief unter dem Zeichnungsrande, dass bei letzterem der Druck mit 45 Atmosphären beginnt und setzen 1 cm = 5 Atmosphären, so erhalten wir den in der Figur am linksseitigen Rande angesetzten Maassstab für den Druck. In der oberen rechten Ecke der Zeichnung sind nun die Isothermen eines vollkommenen Gases für die Temperaturen 13·1, 21·5, 31·1 und 48·1 eingetragen. Die von Andrews für Kohlensäure beobachteten Isothermen sind durch gestrichelte Curven dargestellt und die einzelnen Beobachtungen durch Punkte markirt. Bei 13·1° erreichte die Kohlensäure bei einer Compression auf $\frac{14{\cdot}2}{1000}$ des

Anfangsvolums den Druck von 45 Atmosphären. Sobald das Volum $\frac{12{\cdot}2}{1000}$ und der Druck 49 Atmosphären erreicht wurde, begann die theilweise

Fig. 166.



Verflüssigung. Von da an bleibt nun der Druck sehr nahe gleich hoch, bis das Volum nicht ganz auf $\frac{2}{1000}$ reducirt und gleichzeitig alle Kohlensäure flüssig geworden ist. Eigentlich sollte der Druck genau con-

stant bleiben und die Isotherme am Ende ihres genau horizontalen Laufes plötzlich nahe senkrecht aufsteigen. Allein ein sehr kleiner Luftgehalt, der schwer zu entfernen ist, störte diesen normalen Verlauf bei Andrews' Versuchen, so dass die Isotherme, wie in der Figur, statt horizontal, etwas schief aufwärts verläuft und dann allmälig sich aufwärts biegt. Auch sei bemerkt, dass die Drucke unter der Annahme berechnet sind, dass die Luft ein vollkommenes Gas sei, was bei so bedeutenden Drucken einen Fehler bis auf $\frac{1}{2}$ Atmosphäre hervorbringen kann. Jedoch stört dies nicht wesentlich unsere Figur. Nachdem alle Kohlensäure flüssig geworden, ist eine weitere Volumsverminderung nur unter Compression der Flüssigkeit möglich und da eine sehr bedeutende Drucksteigerung doch nur eine verhältnissmässig geringe Volumsverminderung der Flüssigkeit zur Folge hat, so erklärt sich der nahezu senkrechte Verlauf der Isotherme in ihrem letzten Theile.

Nun denken wir uns bei einem zweiten Experimente die Temperatur constant auf 21·5° erhalten. Die Isotherme verläuft ähnlich, aber erst bei 60 Atmosphären und einem Volum $= \frac{8 \cdot 7}{1000}$ beginnt die Verflüssigung. Die flüssige Kohlensäure hat diesmal ein grösseres Volum als das vorige Mal, weil sie sich stark mit der Temperatur ausdehnt.

Bei einem dritten Versuche wählen wir die constante Temperatur 31·1. Diesmal verläuft der Process total verschieden. Man sehe in der Figur den Verlauf der Isotherme 31·1. Sie zeigt zunächst einen Anstieg bis zum Drucke von etwa 73 Atmosphären, wo das Volum etwa $\frac{6}{1000}$ beträgt. Von da steigt der Druck einige Zeit langsamer, während das Volum ziemlich rasch abnimmt; aber von einer Verflüssigung eines Theils der Kohlensäure ist Nichts zu sehen. Nachdem das Volum $\frac{3}{1000}$ geworden, erfolgt wiederum rasches, beinahe senkrechtes Ansteigen der Isotherme.

Den Verlauf des Experimentes bei den Temperaturen 32·5, 35·5 und 48·1 zeigt besser als dies Worte vermögen, der Anblick der zugehörigen Isothermen.

Es giebt also für die Kohlensäure eine gewisse Temperatur, für welche Andrews den Werth 30·92° C. angiebt, oberhalb welcher dieselbe durch keinen noch so hohen Druck eine theilweise Verflüssigung erkennen lässt. Unterhalb dieser Temperatur dagegen tritt bei genügender Drucksteigerung stets eine anfangs theilweise, endlich vollständige Verflüssigung ein.

Andrews nannte diese Temperatur den kritischen Punkt der Kohlensäure. Wir haben in Fig. 166 den ungefähren Gang der Isotherme der kritischen Temperatur nach Schätzung gezogen. Diese Isotherme theilt das Zeichnungsfeld in zwei Hauptabtheilungen, wovon wir

die obere die **Region des permanenten Gaszustandes** oder kurz die **Gasregion** nennen wollen; sie ist in der Figur durch weite Schraffirung hervorgehoben. Innerhalb dieser Region, d. h. oberhalb 30·92, ist die Kohlensäure in der That ein permanentes Gas.

In dem Raume unterhalb der Isotherme der kritischen Temperatur haben wir drei Regionen zu unterscheiden. Es giebt nämlich daselbst für jeden Druck ein gewisses grösstes und kleinstes Volum, innerhalb welchem die Kohlensäure im gemischten Aggregatzustande nämlich theils als gesättigter Dampf, theils als tropfbare Flüssigkeit existirt, so zwar, dass die Flüssigkeit wie jede andere durch eine deutliche sichtbare Oberfläche gegen den Dampf abgegränzt ist. Diese **Region des theilweise dampfförmigen, theilweise flüssigen Zustandes** oder kürzer die **Region des gemischten Zustandes** ist in der Figur durch enge Schraffirung hervorgehoben. Bei ganz correcter Ausführung des Experimentes umfasst diese Region gerade nur jenen Raum, innerhalb welchem die Isothermen genau horizontal verlaufen. Rechts von dieser Region bis zur Isotherme der kritischen Temperatur ist die **Region des ungesättigten Dampfes (Dampfregion)**. So wollen wir nämlich den Zustand der Kohlensäure unter 30·92⁰ nennen, wo sie noch nicht flüssig ist, aber es durch Drucksteigerung werden kann. Endlich liegt noch links die **Region des tropfbar flüssigen Zustandes (die Flüssigkeitsregion)**.

Höchst beachtenswerth ist nun die Art des Uebergangs über die Gränzen dieser Regionen. **Direct sichtbar** ist nämlich nur der Ein- und Austritt in die oder aus der Region des gemischten Zustandes. Beim Eintritt von rechts her bethauen sich die Wände mit flüssiger Kohlensäure, welche sich zu Tropfen sammelt. Beim Austritt nach links verschwindet die letzte Dampfblase, indem Alles eine homogene Flüssigkeit wird. Dass der Uebergang aus der „Dampfregion" in die „Gasregion" durch Erhöhung der Temperatur nicht durch eine sichtbare Veränderung sich manifestirt, ist nichts Auffälliges. Dagegen nimmt der Uebergang aus der „Flüssigkeitsregion" in die „Gasregion" und umgekehrt, wobei die Isotherme der kritischen Temperatur ebenfalls überschritten wird, unser höchstes Interesse in Anspruch. Nehmen wir z. B. Kohlensäure von 13·1⁰, welche wir durch Compression ganz verflüssigt haben und welche nun unter dem Drucke von 75 Atmosphären eine verschlossene Röhre vom Volum $\frac{2}{1000}$ ganz erfüllt, und erwärmen wir sie allmälig bis über 30·92⁰ C., so bemerken wir keine Aenderung, die Röhre bleibt durchsichtig wie zuvor. Angenommen, wir hätten bis 35·5⁰ erwärmt und erweitern jetzt allmälig das Volumen, während die Temperatur constant erhalten wird, so wird der Druck sinken und wir finden, indem wir in der Figur der Isotherme 35·5 nach abwärts folgen, das bei einem Volum $= \frac{12}{1000}$ der Druck noch ungefähr 57 Atmosphären beträgt. Küh-

len wir jetzt ab, bis die Temperatur auf 13·1° gesunken, so können wir durch neuerliche Compression diese Kohlensäure wieder zuerst theilweise, dann ganz verflüssigen. Sie war also vorher gasförmig und doch haben wir von einem Uebergang in den Gaszustand Nichts gesehen. Wir können also durch eine Reihe von Druck-, Volum- und Temperaturänderungen dieselbe Menge Kohlensäure beliebig oft sichtbar verflüssigen und unsichtbar vergasen. Gehen wir jetzt in umgekehrter Weise vor. Kohlensäure von 35·5° wird bei constanter Temperatur bis etwa 80 Atmosphären comprimirt, dann auf 13·1° abgekühlt. Man kann diese Abkühlung so einrichten, dass dadurch der Druck ungeändert bleibt, indem man das Volum gleichzeitig verkleinert, d. h. also, wir gehen in der Zeichnung auf horizontaler Linie von der Isotherme 35·5 zu jener von 13·1 über. Während dieses Uebergangs tritt keine sichtbare Veränderung ein. Man möchte also vermuthen, dass die Kohlensäure noch immer gasförmig sei. Lassen wir aber jetzt unter constanter Temperatur das Volum zunehmen, so dass der Druck unter 50 Atmosphären sinkt, so tritt Siedeerscheinung ein und es zeigt sich, dass Alles tropfbar flüssig war.

Daraus folgt also der von Andrews gefolgerte Schluss: „der gewöhnliche Gas- und der gewöhnliche Flüssigkeitszustand sind nur weit von einander getrennte Formen eines und desselben Aggregatzustandes und können durch eine Reihe so allmäliger Abstufungen in einander übergeführt werden, dass nirgends eine Continuitätsstörung in diesem Uebergange merkbar ist".

Diese Ergebnisse beziehen sich nicht allein auf die Kohlensäure. Schon 1822 beobachtete Cagniard de la Tour, dass Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Wasser, beim Erhitzen in zugeschmolzenen sehr starken Glasröhren sich scheinbar in Dampf vom zwei- bis vierfachen Volum der Flüssigkeit verwandeln. Oberhalb 187° kann nach seinen Versuchen der Aether unter keinem Druck flüssig bleiben. Dies wäre also für ihn die kritische Temperatur; für Schwefelkohlenstoff fand er dieselbe = 262·5, für Wasser zu 411·5.

Avenarius (Pogg. Ann. CLI) bestimmte die kritischen Temperaturen für

Schwefelkohlenstoff zu . . .	276·1
Aether zu	196·2
Chlorkohlenstoff ($C_2 Cl_8$) zu .	292·5
Aceton zu	246·1

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit kann als diejenige Temperatur definirt werden, oberhalb welcher sie nicht bloss an der Oberfläche, sondern auch im Innern in Gasform übergeht. Diese Temperatur ist aber für verschiedene Drucke verschieden, also eine relative Grösse. Absoluter Siedepunkt einer Flüssigkeit ist demnach jene Temperatur, bei welcher sie, sei der Druck welcher immer, unter allen Umständen in

Gasform übergeht. Demnach ist die kritische Temperatur identisch mit dem absoluten Siedepunkt. Mendelejeff, welcher die letztere Bezeichnung eingeführt hat, gelang es, eine Beziehung zwischen dem absoluten Siedepunkt und der Capillarität der Flüssigkeiten aufzustellen. Die Steigerung der Temperatur wirkt der Cohäsion entgegen und vermindert folglich die Capillarität der Flüssigkeiten. Endlich wird die Capillarität gleich Null und die zugehörige Temperatur ist dann die absolute Siedetemperatur.

Im §. 35 haben wir hervorgehoben, dass die frühere Unterscheidung in Gase und Dämpfe hinfällig geworden sei. Wenn man also nicht etwa den Namen Dampf für den gesättigten Dampf einschränken und den überhitzten oder ungesättigten Dampf zu den Gasen rechnen will, so muss man eine willkürlich gewählte Temperatur, z. B. 0°, und einen Druck, z. B. 1 Atmosphäre, aufstellen und sagen, was unter diesen Normalzuständen noch nicht flüssig geworden, soll Gas heissen.

Andrews machte nun darauf aufmerksam, dass die kritische Temperatur eine passende Gränze für die Begriffe Dampf und Gas abgeben würde.

Viele Eigenschaften der Dämpfe beruhen nämlich darauf, dass sie mit ihrer Flüssigkeit in Berührung stehen können; dies ist aber nur unterhalb der kritischen Temperatur möglich. Wir können daher mit Andrews den Vorschlag machen:

„Unter Dampf versteht man ein Gas bei jeglicher Temperatur unter seinem kritischen Punkt. Dieser Definition zufolge kann ein Dampf durch Druck allein in eine Flüssigkeit verwandelt werden und vermag deshalb in Gegenwart seiner eigenen Flüssigkeit zu existiren, während ein Gas nicht durch Druck allein (sondern nur unter Mitwirkung von Abkühlung) verflüssigt, d. h. so verändert werden kann, dass eine Flüssigkeit, getrennt vom Gase, durch eine sichtbare Oberfläche unterschieden werden kann."

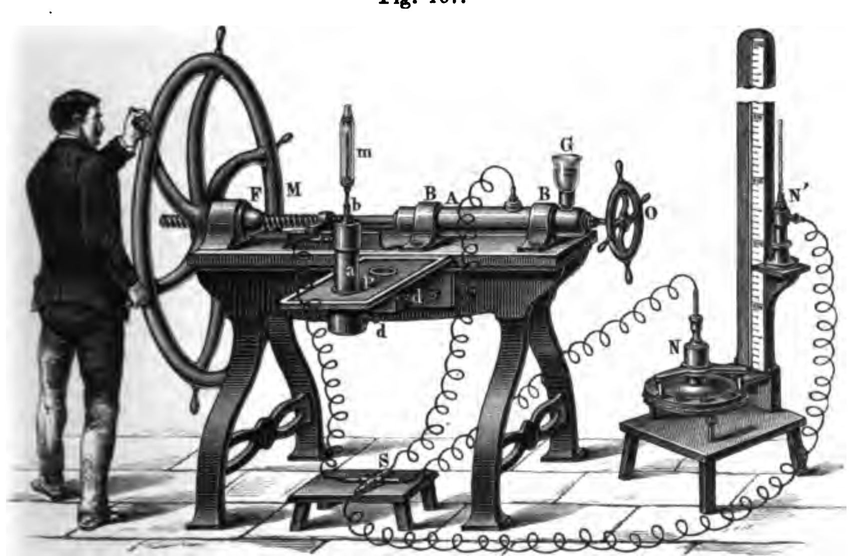
Andrews' Untersuchungen gaben aber auch Anlass zu weiteren Entdeckungen. Es war durch dieselben klar geworden, dass die Condensation der genannten permanenten Gase, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff etc., selbst bei Anwendung noch so gewaltiger Drucke scheitern musste, wenn nicht gleichzeitig eine Abkühlung unter deren kritische Temperatur erreicht werden konnte. In der That hatte Natterer umsonst diese Gase dem ungeheuren Drucke von 2790 Atmosphären ausgesetzt. Colladon operirte bei — 30° mit Drucken bis zu 400 Atmosphären. Auch diese Temperatur war noch zu hoch. Es galt, die Versuche bei noch viel niedrigerer Temperatur zu wiederholen. Cailletet in Paris und Pictet in Genf führten dies aus und erzielten damit die schönen Erfolge, die wir im nächsten Paragraphen mittheilen wollen.

Die Verflüssigung der früher sogenannten permanenten Gase durch L. Cailletet und R. Pictet. Am 24. December 1877 wurden in der Sitzung der Pariser Akademie zwei Mittheilungen über die gelungene Verflüssigung des Sauerstoffs verlesen, von denen die eine von L. Cailletet über Versuche vom 16. December, die andere von Raoul Pictet über solche vom 22. December desselben Jahres berichteten. Beide Physiker waren unabhängig von einander und so zu sagen gleichzeitig zu demselben Ziele gelangt. Ihre Methoden waren dem Principe nach fast identisch, in der Ausführung jedoch total verschieden. 53

L. Cailletet, dem kurz vorher auch die Verflüssigung des Stickoxyds und des Formens gelungen war, bediente sich des in Fig. 167 abgebildeten Apparates.

Auf einem festen gusseisernen Tische ist der stählerne Cylinder *A* mittelst der Bügel *B* befestigt. In das mit Wasser gefüllte Innere des-

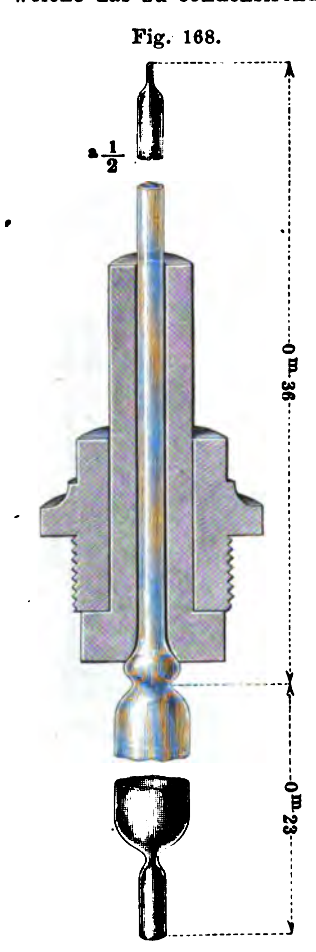
Fig. 167.



selben lässt sich, durch einen Lederstulp abgedichtet, ein stählerner Stempel einführen. Diese Bewegung erfolgt durch Drehung des grossen Schwungrades *M*, dessen Mitte eine broncene Schraubenmutter enthält, durch welche das schraubenförmige Ende des Stahlstempels hindurchgeht. Die Füllung des Cylinders mit Wasser erfolgt mittelst des gläsernen Trichters *G* durch eine enge Oeffnung, welche mittelst einer conischen Schraubenspitze durch Drehung des Handrades *O* verschlossen werden kann.

Auf dem Seitentischchen nach vorne steht ein senkrechter Gussstahlcylinder *a*, welcher, wie der früher erwähnte, einen Druck bis zu 1000 Atmosphären auszuhalten vermag. Eine sehr enge metallene Röhre verbindet beide Cylinder mit einander. Am obern Ende *b* des Cylinders *a* ist eine starkwandige, oben verschlossene Glasröhre befestigt, welche das zu condensirende Gas enthält. Dieser Theil ist in Fig. 168 in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse abgebildet. Das untere Ende der Glasröhre taucht in Quecksilber, welches den Cylinder *a* füllt. Ueber die Glasröhre ist noch ein doppelter Glasmantel *m* (Fig. 167) gestülpt, deren innerer eine Kältemischung aufzunehmen hat, während der äussere wasseranziehende Substanzen enthält, um das Bedecken des innern Mantels mit Reif zu verhindern, welcher die Beobachtung stören würde. *N* und *N'* sind ein offenes und ein geschlossenes Manometer, welche mittelst des Kreuzstückes mit dem Apparate in Verbindung stehen. Das Experiment wird nun in der Weise gemacht, dass nach Verschliessung der Oeffnung unter *G* durch Drehung des grossen Schwungrades durch Vermittlung des Wassers und des Quecksilbers das Gas in der Glasröhre sehr stark comprimirt wird. Die dadurch entstandene Wärme wird durch die Kältemischung weggenommen. Dies genügt aber noch nicht zur Condensation. Man öffnet vielmehr jetzt rasch durch Drehen des Handrades *O* den Presscylinder, so dass das comprimirte Gas sich rasch ausdehnen kann. Die dabei von dem Gase vollbrachte Arbeitsleistung ist, wie wir später erklären werden, von einem Wärmeverbrauche begleitet, welche das Gas um ungefähr 200° weiter abkühlt. Als **Sauerstoff**, **Kohlenoxydgas** oder **Stickstoff** in dieser Weise bis auf 300 Atmosphären comprimirt, durch flüssige schweflige Säure auf — 29° abgekühlt und dann plötzlich entlastet wurden, erfolgte die Condensation in Form einer Nebelbildung. Beim Stickstoff erschienen deutliche Tropfen, die sich bald von den Wänden gegen die Mitte zurückzogen und dort eine Art Säule bildeten. Die ganze Erscheinung dauert nur etwa 3 Secunden.

Fig. 168.



Auch **Luft** konnte auf diese Weise verflüssigt, ja sogar in Form von Reif, also in **festen Zustand** gebracht werden. Endlich gelang es

sogar mit Wasserstoff, wenn auch weniger deutlich, eine Nebelbildung zu erzielen, welche seine Verflüssigung beweist.

In sehr viel grösserem Maassstabe sind die Experimente von R. Pictet in Genf angestellt worden. Bevor wir seinen sehr umfangreichen und complicirten Apparat zur Condensation des Sauerstoffs in der Hauptsache beschreiben, wollen wir über die Methode einige Erklärungen vorausschicken.

Es handelt sich um Herstellung einer andauernden tiefen Kälte und um Erzeugung von Sauerstoff unter sehr grossem Drucke. Dazu dienen folgende Processe:

I. In einem Gefässe wird flüssige schweflige Säure durch Auspumpen ihres Dampfes zum raschen Verdampfen gebracht, die Dämpfe werden durch Comprimiren in einem andern Raume wieder verdichtet, und die mittelst kalten Wassers abgekühlte flüssige schweflige Säure immer wieder ins Verdampfungsgefäss zurückgeführt. Dadurch entsteht in demselben eine dauernde Kälte von — 65° bis — 73°.

II. In einem zweiten Gefässe wird flüssige Kohlensäure durch Auspumpen ihres Dampfes zum raschen Verdampfen und weiterhin bis zum Erstarren gebracht, die abgesaugte Kohlensäure wird wieder verflüssigt, indem man sie in einer Röhre comprimirt, die von der oben erwähnten auf — 65° abgekühlten schwefligen Säure umgeben ist. Die flüssig gewordene Kohlensäure wird immer wieder in das Gefäss zur erstarrten Kohlensäure zurückgeführt und neuerdings verdampft. In letzterem entsteht hierdurch eine dauernde Kälte von — 130°.

III. Durch Erhitzen von chlorsaurem Kali in einer eisernen Flasche wird Sauerstoff entwickelt und durch seinen eigenen Druck, welcher 300 bis 500 Atmosphären beträgt, in einer durch die erstarrte Kohlensäure auf — 130° abgekühlten Röhre verdichtet.

Nun wollen wir an die Erklärung der einzelnen Theile des Apparates gehen, wovon Fig. 169 und Fig. 170 (a. f. S.) einen Aufriss und einen Grundriss darstellt.

Man beachte zunächst im Grundriss das System von Pumpen, bestehend aus vier Cylindern, von einer Einrichtung, welche im Wesentlichen mit der des Cylindergebläses Bd. I, S. 378 übereinstimmt. Je zwei derselben sind combinirt, so dass das Ansaugen der ersten mit dem Comprimiren der zweiten zusammenfällt.

P saugt die schweflige Säure aus R an und schafft sie nach P',
P' treibt die schweflige Säure in das Reservoir C,
O saugt die Kohlensäure an und und schafft sie nach O',
O' treibt die Kohlensäure nach dem Gefässe S.

Jeder Cylinder fasst 3 l und macht 100 Touren in der Minute; der dadurch erzeugte Druck beträgt 4 bis 7 Atmosphären.

G ist ein Gasometer, der 1 cbm Kohlensäure enthält; derselbe ist anfangs durch den Dreiweghahn *K* über c' mit *o* in Verbindung.

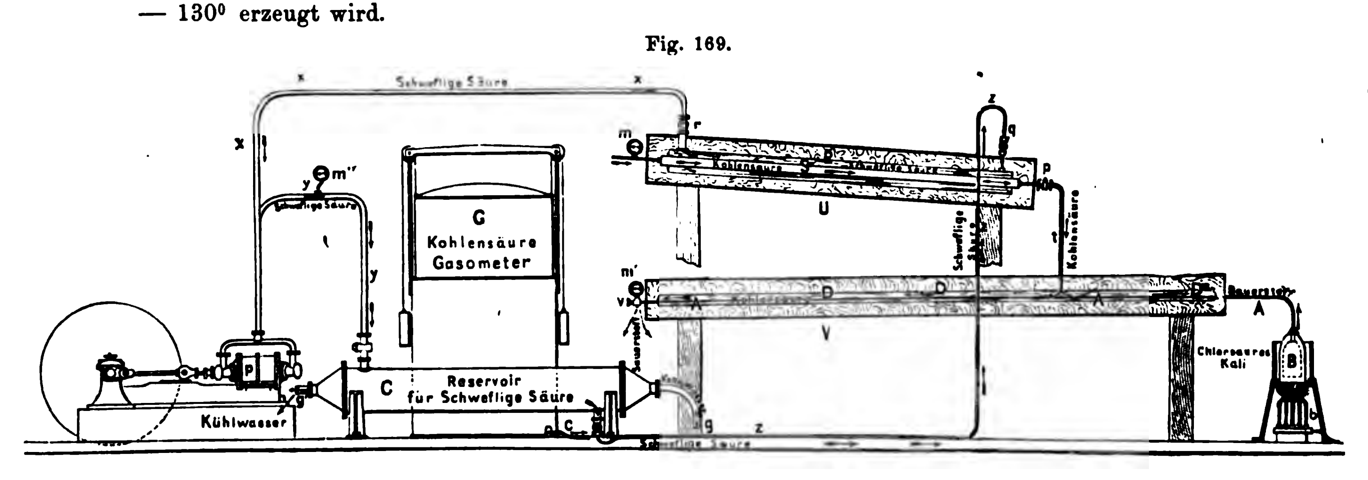
C ist ein Reservoir für flüssige schweflige Säure, welches von einem Röhrensystem durchsetzt ist, durch welches kaltes Wasser bei *g* ein- und bei g' ausfliesst.

U ist eine mit schlechten Wärmeleitern ausgestopfte Kiste, welche die kupferne Röhre *R* enthält, in welcher die schweflige Säure zum Verdampfen gebracht wird. Dieselbe steht senkrecht über dem Bestandtheile *V*; im Grundrisse ist sie aber daneben gezeichnet, um die Deutlichkeit nicht zu beeinträchtigen.

Durch diese Röhre *R* hindurch geht die engere Röhre *S*, in welcher die Kohlensäure zu Flüssigkeit condensirt wird.

V ist eine längere mit schlechten Wärmeleitern ausgestopfte Kiste, welche das 4 m lange Rohr umgiebt, in welchem die flüssige Kohlensäure durch Auspumpen ihres Dampfes znm Erstarren gebracht und die Temperatur — 130° erzeugt wird.

Fig. 169.



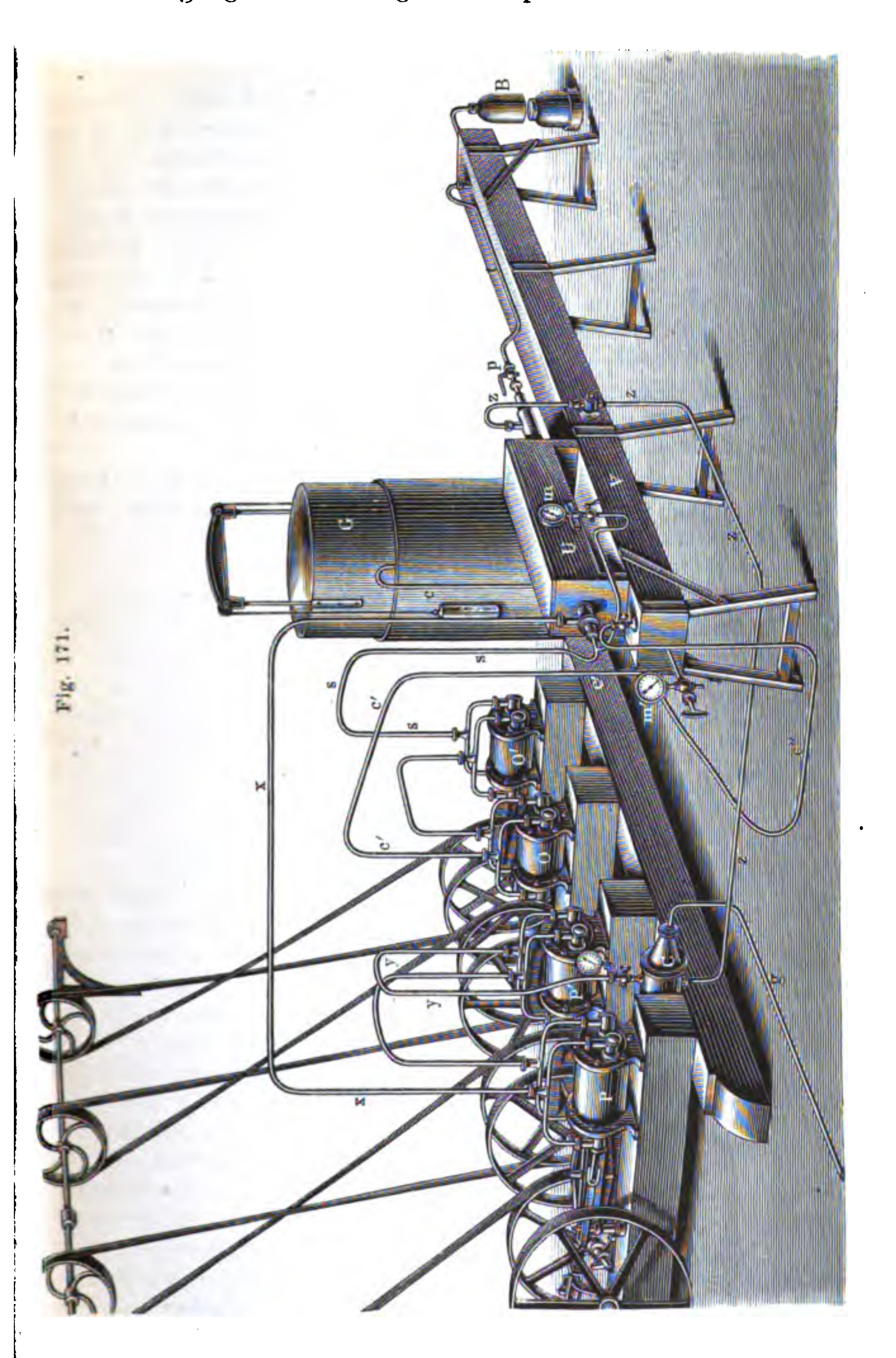


Fig. 171.

mas hatte dasselbe auf theoretischem Wege vorausberechnet und = 1 erhalten.

Auch Wasserstoff wurde von Pictet condensirt. Derselbe wurde durch Einwirkung von Kalihydrat auf ameisensaures Kali in der erhitzten eisernen Retorte entwickelt und dabei einem Drucke von 650 Atmosphären ausgesetzt. Statt der Kohlensäure wurde bei diesem, wie auch bei einigen der Sauerstoffversuche, Stickoxydul angewendet, welches bis auf — 140⁰ zu gehen gestattet. Der ausströmende Strahl flüssigen Wasserstoffs war stahlblau und auf eine Länge von 12 cm undurchsichtig. Gleichzeitig hörte man am Boden ein rasselndes Geräusch, wie von niederfallenden Metallstücken. Nach dem Schliessen des Hahns sank in der Röhre der Druck von 370 auf 215 Atmosphären und stieg erst allmälig wieder, offenbar, weil der zurückgebliebene Wasserstoff erstarrt war. Beim Wiederöffnen ergab sich deshalb ein unterbrochenes, stossweises Ausströmen.

Durch diese glänzend gelungenen Experimente ist also die so lange ventilirte Frage nach der Condensirbarkeit der „permanenten" Gase definitiv beantwortet.

Drittes Capitel.

Calorimetrie.

Aufgaben der Calorimetrie; Definition der Wärmeeinheit. 54 Die Calorimetrie beschäftigt sich mit der Messung von Wärmemengen und stützt sich dabei auf die Thermometrie, welche sich nur mit der Messung der Wärmehöhen abgiebt. Was wir unter Wärmemenge uns denken und wie wir zur Vorstellung dieser Grösse gelangen, haben wir im §. 32 bereits durch Beispiele angedeutet. Wenn sich irgend eine Wirkung der Wärme zweimal, dreimal, n mal nach einander in ganz gleicher Weise wiederholt, so sagen wir, dass die zweifache, dreifache, n fache Menge Wärme zur Wirkung gekommen sei. Die n fache Menge eines Körpers unter gleichen Umständen um gleich viele Grade erwärmen, die n fache Menge eines Körpers schmelzen, verdampfen, zersetzen, erfordert die n fache Menge Wärme. Bringt andererseits irgend ein Process eine Wärmemenge hervor, so wird auch die n fache Menge Wärme entstehen, wenn derselbe Process in ganz derselben Weise mit n mal so grossen Quantitäten vor sich geht. Dagegen ist von vornherein nicht sicher, ja überhaupt nicht genau richtig, dass die Temperatursteigerung eines Körpers um die n fache Anzahl Grade auch eine n fache Menge Wärme erfordere, denn die Erwärmung von 1^0 bis 2^0 etc. ist nicht eine Wiederholung der Erwärmung von 0^0 bis 1^0.

Die Calorimetrie beruht nun auf der Aufsuchung äquivalenter Wärmewirkungen, d. h. solcher Wirkungen, welche durch eine gleich grosse Wärmemenge hervorgebracht werden. Setzt man eine solche Wärmemenge gleich Eins, so ist eine andere Wärmemenge, welche n äquivalente Wärmewirkungen hervorbringt, durch die Zahl n ausgedrückt.

Die Aufgaben der Calorimetrie sind demnach insbesondere folgende:

I. Messung der Wärmemengen, welche erforderlich sind, um unter bestimmten Umständen die Temperatur der Körper auf verschiedene Höhen zu bringen. (Specifische Wärme oder Wärmecapacität.)

II. Messung der Wärmemengen, welche nöthig sind, um unter bestimmten Umständen den Aggregatzustand der Körper zu ändern. (Schmelzwärme, Verdampfungswärme.)

III. Messung der Wärmemengen, welche bei chemischen Processen verbraucht oder erzeugt werden. (Zersetzungs- oder Verbindungswärme, Verbrennungswärme, Umsetzungswärme.)

IV. Messung der Wärmemengen, welche auf irgend eine andere Weise durch Umwandlung einer anderen Energieform erzeugt werden. (Mechanisches Aequivalent der Wärme, calorisches Aequivalent der Elektricität etc.)

Von diesen Aufgaben der Calorimetrie wollen wir in diesem Capitel die ersten drei behandeln, die vierte bleibt späteren Stellen vorbehalten.

Unser erstes Augenmerk muss auf die Wahl einer passenden Einheit der Wärmemenge gerichtet sein. Wie wir bereits im §. 32 vorläufig mitgetheilt haben, ist sowohl die Temperaturerhöhung als das Schmelzen zur Aufstellung einer Wärmeeinheit benutzt worden. Gegenwärtig wird fast ausschliesslich jene Menge Wärme gleich Eins gesetzt, welche die Einheit der Wassermasse um die Einheit der Temperatur erhöht. Da aber bei näherer Untersuchung diese Wärmemenge für verschiedene Anfangstemperaturen nicht ganz gleich gross sich ergiebt, so muss auch das Temperaturintervall noch näher bezeichnet werden. Meistens wird dasselbe von 0° bis 1° gewählt.

Manche, z. B. Maxwell, nehmen 4° bis 5°, wieder Andere setzen dafür das Intervall 15° bis 16°, weil in der Nähe dieser Temperatur die meisten calorimetrischen Messungen gemacht werden. Alle diese Festsetzungen haben etwas Willkürliches und machen die Wahl der Wärmeeinheit abhängig von der Wahl des richtigen Thermometers.

Hiervon frei wäre die folgende Definition:

Die Wärme Eins ist der hundertste Theil der Wärmemenge, welche 1kg Wasser von 0° auf 100° erwärmt. Oder mit anderen Worten: als Wärme Eins gilt der mittlere Betrag der zwischen 0° und 100° zur Erhöhung der Temperatur eines Kilogramms Wasser um 1° erforderlichen Wärmemenge (I.).

Diese Definition wäre unabhängig von irgend einer Wahl eines Thermometers und ganz analog der Definition der Temperatureinheit.

Da sie überdies mit den Ergebnissen der Versuche im directen Zusammenhange steht, so kann die so definirte Einheit immer leicht hergestellt werden, weshalb sich der Vorschlag von Bunsen und von A. Schuller und V. Wartha (Ber. d. d. chem. Ges. X, 1298), die so definirte Einheit oder deren 1000sten Theil den calorimetrischen Messungen zu Grunde zu legen, sehr empfiehlt.

Man kann aber auch so vorgehen: Man denkt sich das Verhältniss zwischen jener Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von 0° an um Weniges erwärmt, zu der dabei erreichten Temperaturerhöhung und lässt nun Zähler und Nenner dieses Verhältnisses immer kleiner werden. Man wählt dann das Maass der Wärme so, dass der Gränzwerth, dem man sich dabei nähert, gleich Eins wird. Dieser theoretischen Definition kommt die gebräuchlichste praktische Definition: Wärme Eins ist die Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von 0° bis 1° erwärmt (II), jedenfalls ausserordentlich nahe.

Die Wärmeeinheit heisst auch Calorie. Bei Messungen im Kleinen rechnet man statt mit Kilogrammen mit Grammen und unterscheidet dann die kleine Calorie (Grammcalorie) von der grossen (Kilogrammcalorie), welche tausend kleinen gleichkommt.

Ueber das Werthverhältniss der nach den beiden Definitionen geschaffenen Wärmeeinheiten werden wir im folgenden Paragraphen Näheres mittheilen.

Der Begründer der Calorimetrie ist Black. In England wurde dieselbe durch Irvine, Crawford, Andrews, Joule, in Frankreich durch Lavoisier und Laplaçe, Dulong und Petit, Régnault, Hirn, Favre und Silbermann, Marignac, Berthelot, in Schweden durch Wilke, in Dänemark durch Thomsen, in Deutschland durch Kopp, Neumann, Bunsen und Andere gefördert.

Wärmecapacität und specifische Wärme. Eine und dieselbe Wärmemenge bringt bei gleichen Massen verschiedener Stoffe nicht die gleiche Temperaturerhöhung hervor. Die Stoffe unterscheiden sich also der Wärme gegenüber durch eine besondere Eigenschaft, welche von Irvine, einem Schüler Black's, als „Wärmecapacität“, d. i. „Wärmefassungsvermögen“, bezeichnet wurde, wofür später Gadolin in Abo 1784 den Ausdruck „specifische Wärme“, d. i. „Eigenwärme“, eingeführt hat. Den heutigen Anschauungen würde die Bezeichnung „Wärmebedarf zur Temperatursteigerung“, oder „Erwärmungscoëfficient“, am nächsten kommen. 55

In den meisten Lehrbüchern werden Wärmecapacität und specifische Wärme als ganz gleichbedeutend angenommen. Maxwell dagegen unterscheidet dieselben in folgender Weise:

Die Wärmecapacität eines Körpers ist die Anzahl von Wärmeeinheiten, welche erforderlich ist, um die Temperatur dieses Körpers um einen Grad zu erhöhen. Dabei wird, wenn von Stoffen die Rede ist, stillschweigend auf 1 kg derselben bezogen.

Die specifische Wärme eines Körpers ist das Verhältniss der Wärmemenge, welche diesen Körper um 1° erwärmt, zu derjenigen Wärmemenge, welche eine gleiche Masse Wasser um 1° erwärmt. Diese

Definition ist als reines Zahlenverhältniss unabhängig von der Wahl der Temperaturscala und der Wärmeeinheit, stimmt aber nur dann mit der obigen genau überein, wenn man von der Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur absieht. Es stehen also die beiden Definitionen zu einander ungefähr in demselben Verhältnisse, wie die Dichte der Körper zu ihrem specifischen Gewichte.

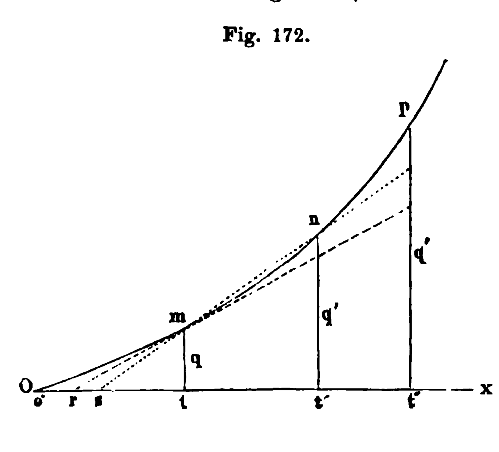
R. Clausius (Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, I, S. 258 Anmerk.) hat einen andern Vorschlag gemacht. Nicht alle zugeführte Wärme wird zur Temperatursteigerung der Körper verwendet, ein Theil bringt, wie wir später hören werden, andere Wirkungen hervor und wird dabei verbraucht, so dass also die in einem Körper nach der Erwärmung noch als solche enthaltene Wärmemenge sich von der zugeführten unterscheidet. Clausius hat nun früher den nur zur Temperatursteigerung dienenden Wärmeantheil (bezogen auf 1° und 1 kg) die „wahre specifische Wärme", später die „wahre Wärmecapacität" genannt und vorgeschlagen, dafür einfach „Wärmecapacität" zu gebrauchen. Nach Clausius' Vorschlag wären also Wärmecapacität und specifische Wärme nicht allein der Definition nach, sondern auch dem Zahlenwerthe nach im Allgemeinen verschieden.

Die Gefahr einer Begriffsverwechselung wird durch den Umstand gesteigert, dass mit dem Ausdrucke „wahre specifische Wärme" eine Grösse bezeichnet wird, welche mit der „wahren specifischen Wärme" von Clausius nichts zu thun hat, welche vielmehr eine analoge Bedeutung hat, wie der im §. 4 entwickelte „wahre Ausdehnungscoëfficient".

Um uns hierüber vollständig klar zu werden, wollen wir wiederum, wie dort, eine geometrische Darstellung benutzen (Fig. 172).

Einem Körper von der Masse eines Kilogramms und der Temperatur 0° werde Wärme zugeführt; die dadurch hervorgebrachten Temperatursteigerungen werden auf der Abscissenaxe Ox, die dazu erforderlichen Wärmemengen als Ordinaten aufgetragen. So z. B. entspreche der Temperatursteigerung von 0° bis t^0 die Wärmemenge q, der Temperatursteigerung von 0° bis t'^0 die Wärmemenge q' etc. Die oberen Enden m, n, p .... der so erhaltenen Ordinaten q, q', q'' werden durch eine stetige Curve verbunden, welche vom Anfangspunkt 0 ihren Ausgang nimmt. Wir nennen dann $q' - q$ den Wärmebedarf zur ganzen Temperatursteigerung von t bis t',

Fig. 172.



$\frac{q'-q}{t'-t}$ den mittleren Wärmebedarf per Grad oder die mittlere Wärmecapacität zwischen t und t'.

Lassen wir den Punkt n immer näher an m rücken und die Sehne mn endlich in die Tangente rm übergehen, so erhalten wir für die mittlere Wärmecapacität einen Gränzwerth, der in den deutschen Lehrbüchern die wahre Wärmecapacität oder die wahre specifische Wärme für die Temperatur t, von französischen Autoren *la chaleur spécifique élémentaire* genannt wird.

Um dieselbe zu berechnen, gehen wir ganz analog vor, wie im §. 4 beim wahren Ausdehnungscoëfficienten. Der Zusammenhang zwischen zugeführter Wärme q und Temperatursteigerung t (von 0^0 an) lässt sich ausdrücken durch eine Gleichung von der Form:

$$q = At + Bt^2,$$

ebenso gilt für q' und t':

$$q' = At' + Bt'^2,$$

woraus folgt der Wärmebedarf zur Temperatursteigerung von t auf t':

$$q' - q = A(t' - t) + B(t'^2 - t^2),$$

und daraus erhält man die mittlere Wärmecapacität von t bis t'

$$c_{t-t'} = \frac{q'-q}{t'-t} = A + B(t' + t).$$

Geht nun t' über in t, so wird die rechte Seite dieser Gleichung, welche den gesuchten Gränzwerth darstellt, d. i. die wahre Wärmecapacität (oder specifische Wärme) bei t^0

$$c_t = A + 2\,Bt.$$

Diese Zahl drückt also das Verhältniss aus, welches zwischen einer unendlich kleinen Wärmezufuhr und der zugehörigen Temperatursteigerung bei t^0 stattfindet. Da übrigens dieses Verhältniss mit der Temperatur sich nur langsam ändert, so kann man mit einer für die Praxis vollkommen genügenden Genauigkeit auch sagen: Die wahre Wärmecapacität (oder specifische Wärme) bei t^0 ist die Wärmemenge, welche die Temperatur von t^0 auf $t + 1^0$ steigert.

Die Zahlenwerthe der mittleren und der wahren Wärmecapacität hängen nun von den gewählten Einheiten ab. Wollte man die mittlere Wärmecapacität der Körper zwischen t und t' nach der mittleren Wärmecapacität des Wassers zwischen denselben Temperaturen messen, so wie man etwa die Dichte der Dämpfe mit der Dichte der Luft bei derselben Temperatur vergleicht, so hätte dies das Unbequeme, dass man die mittleren Capacitäten eines Körpers für verschiedene Temperaturintervalle nicht auf eine constante Einheit beziehen könnte, da eben die mittlere Capacität des Wassers für verschiedene Temperaturintervalle sich ein wenig ändert. Es müsste also ein bestimmtes Temperatur-

intervall festgesetzt werden, für welches die mittlere Capacität des Wassers = Eins zu setzen wäre. Würde man dieses Intervall von 0° bis 100° bestimmen, so wäre damit auch jene Definition der Wärmeeinheit, welche im vorigen Paragraphen unter I angeführt ist (die mittlere Calorie), angenommen. Setzt man dagegen das Intervall von 0° bis 1° fest, so muss auch die Wärmeeinheit nach §. 54 II angenommen oder richtiger, die wahre Wärmecapacität des Wassers bei 0° = Eins gesetzt werden. Es ist dann Wärmeeinheit jene Wärme, welche 1 kg Wasser zur Temperaturerhöhung um 1° brauchen würde, wenn seine (wahre) Wärmecapacität stets dieselbe wäre, wie bei 0° (die wahre Calorie). Da dies von 0° bis 1° jedenfalls genau genug der Fall ist, so stimmt mit dieser Definition auch die im §. 54 unter II ausgesprochene sehr genau überein.

Wenn wir die von der mittleren und die von der wahren specifischen Wärme des Wassers abgeleiteten Wärmeeinheiten die mittlere und die wahre Calorie nennen, so sind wir uns wohl bewusst, dass diese Namen nicht gut gewählt sind, wie ja auch schon die Bezeichnung wahre specifische Wärme keine glückliche ist. Dennoch haben obige Bezeichnungen den Vortheil, dass sie nach dem Vorgetragenen nicht mehr missdeutet werden können.

Leider sind die Werthverhältnisse der beiden Einheiten noch nicht genau genug bekannt, da die Veränderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur, wie wir später hören werden, von verschiedenen Autoren verschieden gross gefunden wurde. Nach Régnault's Messungen ist die mittlere Calorie = 1·0050 mal der wahren Calorie. Die nach der ersteren Einheit gemessenen Wärmemengen wären also um $\frac{1}{2}$ Proc. zu vergrössern, um sie nach der letztern Einheit auszudrücken.

Von den beiden Bezeichnungen Wärmecapacität und specifische Wärme ist die erste zwar die ältere, aber insofern die weniger zweckmässige, als sie auf der Anschauung beruht, dass die Wärme ein Stoff sei, während die letztere Bezeichnung von jeder Annahme über die Natur der Wärme frei ist. Wir geben daher der Bezeichnung „specifische Wärme" den Vorzug und lassen dabei die Möglichkeit offen, den andern Ausdruck: „Wärmecapacität" in dem von Clausius vorgeschlagenen Sinne davon zu unterscheiden.

Eine weitere Unterscheidung wird durch die Frage angeregt, ob denn der Wärmebedarf zu irgend einer Temperatursteigerung immer derselbe ist, oder ob nicht vielleicht die Umstände, unter denen dieselbe stattfindet, auf die Grösse des Wärmebedarfs von Einfluss sind. Zu diesen Umständen gehört insbesondere der Druck, unter dem der Körper während der Erwärmung steht. Dieser Druck kann nicht allein von verschiedener Höhe sein, sondern sich auch während der Erwärmung in der verschiedensten Weise verändern.

Eine nähere Untersuchung hat gezeigt, dass in der That hierdurch der Wärmebedarf beeinflusst werde und dass es demnach auch unendlich

viele specifische Wärmen gebe, da eben auch unendlich viele verschiedene Möglichkeiten bezüglich der Höhe des Druckes und des Verlaufes desselben vorhanden sind. Die specifische Wärme ist daher, ohne Angabe der Umstände, unter welchen die Erwärmung erfolgt, etwas ganz Unbestimmtes; sie wird aber bestimmt, wenn man z. B. festsetzt, dass der Körper fortwährend unter dem Drucke Einer Atmosphäre bleibe oder dass sein Volum constant bleibe. Bei den festen und tropfbar flüssigen Körpern wird dies nun stillschweigend vorausgesetzt, diese Voraussetzung erstreckt sich also auch auf das Wasser bei der Definition der Wärmeeinheit; übrigens haben bei diesen Körpern die Druckänderungen nur wenig Einfluss auf die specifische Wärme. Dagegen muss bei den Gasen genau angegeben werden, unter welchen Umständen die Erwärmung erfolgte und es werden dabei insbesondere die specifische Wärme bei constantem (atmosphärischem) Drucke und jene bei constantem Volum unterschieden und mit den Buchstaben c_p und c_v bezeichnet.

Endlich werden, insbesondere bei den Gasen, statt der Wärmebedarfe gleicher Massen manchmal die Wärmebedarfe gleicher Volumina verglichen. Man erhält die so definirten specifischen Wärmen aus den früheren durch Multiplication mit dem specifischen Gewichte und bezieht sie meistens auf die Luft als Einheit.

Bestimmung der specifischen Wärme fester und flüssiger Körper nach der Schmelzmethode; Eiscalorimeter von Lavoisier und La Place. 56 Die Methoden zur Bestimmung der specifischen Wärme fester und flüssiger Körper lassen sich in drei Hauptgruppen bringen, nämlich:

I. die Schmelzmethode,
II. die sogenannte Mischungsmethode,
III. die Erkaltungsmethode.

Die Schmelzmethode beruht auf dem Grundsatze, dass die zur Schmelzung verschieden grosser Massen einer Substanz aufgewendeten Wärmemengen diesen Massen proportional seien. Als zu schmelzende Substanz wurde stets Eis angewendet. Ein von Tyndall herrührendes Vorlesungsexperiment, das wir zuerst beschreiben wollen, beruht auf dem Schmelzen von Wachs. Dieser Versuch, der übrigens nur zur Demonstration der beiläufigen relativen Grössen der specifischen Wärmen verschiedener Metalle dienen kann, wird folgendermaassen ausgeführt. Drei gleich schwere Kugeln von Kupfer, Zinn und Blei, ungefähr von der Grösse einer Flintenkugel, welche mit kleinen Häkchen versehen sind, werden an Fäden in siedendes Wasser eingehängt und, nachdem sie dessen Siedetemperatur angenommen haben, herausgehoben und nach raschem Abschleudern des anhängenden Wassers neben einander auf eine Wachsplatte von ungefähr 3 mm Dicke gelegt (Fig. 173 a. f. S.). Nach

kurzer Zeit fällt die Kupferkugel durch das Loch, das sie aufgeschmolzen hat, die Zinnkugel sinkt so weit ein, dass sie unterhalb zum Vorschein kommt, während die Bleikugel nur wenig eingesunken ist. Kupfer hat daher unter diesen Metallen die grösste, Zinn eine mittlere, Blei die kleinste specifische Wärme. Ihre specifischen Wärmen verhalten sich ungefähr wie 9 : 5 : 3.

Eine eigentliche Messmethode ist die mittelst des Eiscalorimeters von Lavoisier und Laplace (Fig. 174.) Dasselbe besteht aus

Fig. 173.

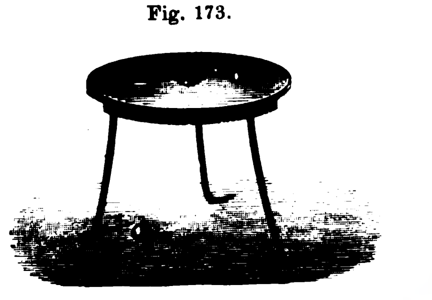


Fig. 174.



drei Gefässen von verzinntem Eisenblech, von denen das grösste das mittlere und dieses wieder das kleinste einhüllt. Das innerste, meist nur aus einem Drahtkorb mit Deckel gebildete Gefäss c nimmt den zu untersuchenden Körper im erhitzten Zustande auf. Der Zwischenraum b ist ringsum und auch oberhalb mit groben Eisstücken gefüllt; das hiervon abgeschmolzene Wasser sammelt sich durch den Hahn e in dem untergesetzten Gefässe. Der äussere Zwischenraum a enthält ebenfalls Eis, welches auch den Deckel bedeckt, so dass also das innere Eis ganz vom äussern umhüllt ist. Das Schmelzwasser dieses Eises wird abgesondert durch d abgeführt. Durch diese Einrichtung wird erreicht, dass keine Wärme von aussen zur innern Eismasse vordringen kann, da sie zum Schmelzen des äussern Eises verwendet wird. Das bei e ausfliessende Wasser wird also nur durch jene Wärme geschmolzen, welche der erhitzte Körper abgiebt, während er auf 0⁰ erkaltet.

Bei einem ersten Versuche sei in den Raum c ein Kesselchen aus dünnem Messingblech mit 1 kg siedenden Wassers gebracht worden. Die Siedetemperatur t habe 100⁰ betragen. Das Gewicht des ausgeflossenen Wassers gleich dem des geschmolzenen Eises p sei $=$ 1273 g gefunden worden.

Diese Quantität wurde von der Wärme des Wassers und von der Wärme des Kesselchens geschmolzen. Wir machen daher noch einen zweiten Versuch mit dem auf 100° erhitzten leeren Kesselchen allein. Das diesmal ausgeflossene Wasser betrage 23 g. Mithin wurden durch das heisse Wasser allein geschmolzen 1273 — 23 = 1250 g. Da nun 1000 g Wasser von 100° beim Abkühlen auf 0°, wenn wir seine specifische Wärme = 1 annehmen, 1000 × 100 = 100 000 kleine Calorien abgiebt, so kommt auf 1 g geschmolzenen Eises $\frac{100\,000}{1250} = 80$ Calorien.

Jetzt geben wir in einem dritten Versuche eine 2 kg schwere auf 100° erhitzte eiserne Kugel in das innere Gefäss. Das ausgeflossene Wasser wiegt diesmal 275 g.

Um 275 g Eis zu schmelzen, waren erforderlich 275 × 80 Calorien. Ist die unbekannte zu bestimmende specifische Wärme des Eisens = x, so ist die von der 2 kg schweren, auf 100° erhitzten Eisenkugel abgegebene Wärmemenge gegeben durch den Ausdruck 2000 × 100 × x Calorien. Diese Wärmemenge ist aber gleich 275 × 80 Calorien. Mithin ist die specifische Wärme des Eisens:

$$x = \frac{275 \times 80}{2000 \times 100} = 0{\cdot}11.$$

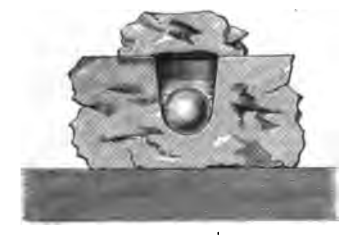
Ist allgemein λ die Schmelzwärme des Eises, p die geschmolzene Eismasse, P die Masse der angewandten Substanz, t ihre Temperatur über 0°, so ist ihre specifische Wärme c gegeben durch:

$$c = \frac{p \,.\, \lambda}{P \,.\, t}.$$

Die so gefundene Zahl c ist die mittlere specifische Wärme zwischen 0 und t.

Es ist klar, dass das geschmolzene Wasser zum Theil an den Eisstücken hängen bleibt und wenn man auch annehmen darf, dass dieser Fehler dadurch einigermaassen compensirt werde, dass vor dem Versuche ebenfalls die Eisstücke mit Wasser benetzt sind, so ist doch begreiflich, dass das Verfahren von Laplace und Lavoisier keiner grossen Genauigkeit fähig ist.

Fig. 175.



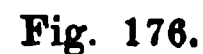
Fast ebenso genau, und was den Apparat betrifft, von auffallender Einfachheit, ist das nachfolgende von Black herrührende Verfahren. Ein Block aus möglichst klarem Eise, Fig. 175, wird oben mit einer ebenen Fläche und einer geeigneten Vertiefung versehen, die eben gross genug ist, den erhitzten Körper, z. B. eine Kupferkugel von 100 g Gewicht,

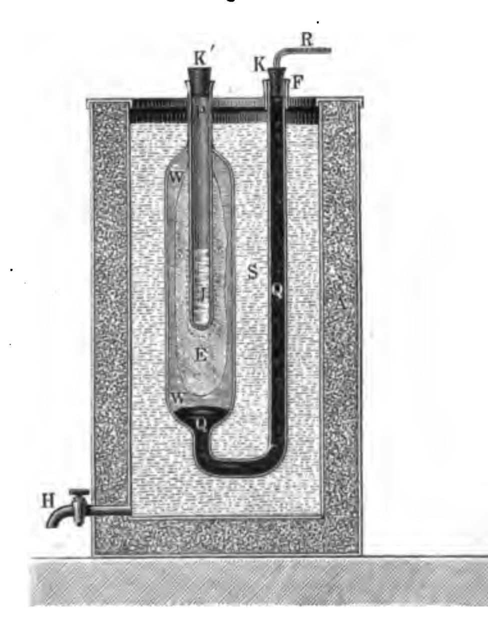
aufzunehmen. Man erreicht dies am besten durch Ausschmelzen mittelst einer kleineren erwärmten Kugel. Ein zweiter Eisblock dient als vollkommen schliessender Deckel.

Man wischt nun das Innere der Eishöhlung rasch mittelst eines angefeuchteten Schwammes aus, setzt die auf 100° erhitzte an einem Faden angehängte Kupferkugel ein und bedeckt rasch mit dem Eisdeckel. Nach wenigen Minuten ist die Abkühlung und das Schmelzen beendet, man öffnet, nimmt die Kugel heraus und wiegt das gesammelte Schmelzwasser. Zu letzterem Zwecke bediene ich mich der folgenden Vorrichtung. Ein Stück angefeuchteten und wieder ausgedrückten Schwammes ist an das eine Ende eines Stieles befestigt, dessen anderes Ende durch den Kork eines weithalsigen Fläschchens gesteckt ist. Man wiegt das Ganze vor dem Versuche, tupft dann mittelst des Schwammes das Schmelzwasser auf, steckt ihn ins Fläschchen zurück und wiegt wieder. Die Gewichtsdifferenz giebt das Gewicht des Schmelzwassers.

Dieser Versuch giebt ziemlich befriedigende Werthe, wenn die Temperatur des Eisblockes nicht unter 0° ist und zweckmässig vorgegangen wird.

57 **Das Eiscalorimeter von Bunsen.** Bei Weitem die vorzüglichste auf dem Schmelzen des Eises beruhende Methode ist die von Bunsen (Pogg. Ann., Bd. CXLI) zur Ausführung gebrachte. Dieselbe beruht auf einem ursprünglich von J. Herschel angedeuteten, aber in Vergessenheit gerathenen Vorschlage, die Menge des geschmolzenen Eises aus der Volumverminderung desselben beim Schmelzen zu ermitteln.


Fig. 176.



Bunsen's Eiscalorimeter ist in Fig. 176 im Verticaldurchschnitt in ungefähr $\frac{1}{5}$ der natürlichen Grösse abgebildet. Das gläserne Proberohr P ist an das weitere Glasgefäss WW so angeschmolzen, dass es nur mit dem oberen Theile herausragt. Das erwähnte Glasgefäss WW umhüllt den übrigen Theil des Proberohrs und mündet nach unten in die umgebogene nach aufwärts steigende Röhre Q, welche

bei *F* in eine Stahlfassung gekittet ist. Mittelst des Korkes *K* ist die Röhre *Q* mit der Capillarröhre *R* in Communication. Letztere erstreckt sich ungefähr 1 m lang in horizontaler Richtung und trägt eine Volumscala. Der untere Theil des Proberohrs *P* ist mit Wasser *J* gefüllt und von aussen durch den Eismantel *E* eingehüllt, der unmittelbar an das Wasser *W W* angränzt, das den übrigen Raum ausfüllt. Nach unten gränzt dieses Wasser an das Quecksilber *Q*, welches die umgebogene Röhre bis zum Kork *K* erfüllt und von dort noch in die Capillarröhre hineinragt.

Dieser ganze Theil wird durch einen (in der Figur weggelassenen) Halter mitten in der Schneemasse *S* festgehalten. Der Zwischenraum *A* enthält Sägespähne oder andere schlechte Wärmeleiter. Der Hahn *H* dient zum Ablaufenlassen des Wassers aus dem Schnee.

Um den Apparat in den eben beschriebenen Zustand zu bringen, wird zunächst der Raum *W W* bei umgekehrter Lage des Glasapparats mit destillirtem Wasser gefüllt und dasselbe ausgekocht, während das Ende der Röhre *Q* in ausgekochtes Wasser taucht. Hierdurch wird alle Luft ausgetrieben. Nun wird der Apparat aufgerichtet, bei *F* die Stahlfassung aufgekittet, dann so viel reines Quecksilber eingegossen, dass es in beiden Schenkeln so hoch reicht, wie in der Zeichnung im weitern Schenkel. Aus *Q* wird dann das übrige Wasser entfernt, die Röhre getrocknet und dann erst ganz mit Quecksilber angefüllt. Hierauf kühlt man vorläufig das Ganze auf 0⁰ ab und bringt sodann das um das Rohr *P* herum angränzende Wasser dadurch zum Gefrieren, indem man den Raum *J* durch einen von- und zufliessenden Strom tief erkalteten Weingeistes unter 0⁰ abkühlt. Statt der von Bunsen hierzu erdachten Vorrichtung bediene ich mich mit bestem Erfolge eines einfacheren Mittels, indem ich in den Raum *J*, der etwas Weingeist enthält, eine engere Glaseprouvette voll Kältemischung aus Schnee und Chlorcalcium einsenke.

Wenn man dieselbe ein paar Mal wechselt, so erhält man bald eine schöne, ganz klare Eishülle *E*, welche den Raum *J* birnförmig umgiebt. Man hält mit der Eiserzeugung inne, sobald sich dieselbe der Aussenwand genähert hat, so dass also noch eine Wasserschichte im Raum *W* übrig bleibt. Hierauf wird der Apparat in den Schnee gestellt und dort befestigt. Dieser Schnee muss vollkommen rein und namentlich frei von allen Substanzen sein, die seinen Schmelzpunkt erniedrigen könnten. Endlich wird der Kork *K* mit der Capillarröhre fest eingesetzt, mit der Vorsicht, dass keine Luft unterhalb desselben zurückbleibe. Füllt man nun noch in den Raum *J* etwas Wasser, so kühlt sich dieses auf 0⁰ ab und es bildet sich dafür rings um das Proberohr zwischen demselben und dem Eis eine dünne Wasserschichte. Sobald nun Alles die Temperatur 0⁰ angenommen und das Quecksilber am Ende der Capillarröhre einen constanten Stand erreicht hat, ist der Apparat zum Versuche fertig.

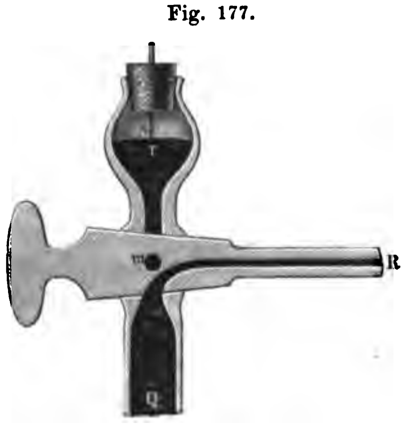
Man sieht nun leicht ein, in welch einfacher Weise dieser Apparat Wärmemengen mit grosser Genauigkeit zu messen gestattet. Wird irgend

ein Wärmequantum in Form eines über 0° erwärmten Körpers in den Raum bei *J* eingeführt, so geht dasselbe zunächst in das Wasser über. Das so etwas über 0° erwärmte Wasser bleibt als das schwerere am Boden der Röhre und giebt sofort diese Wärme an das Eis *E* ab, welches schmilzt und dadurch sein Volum verkleinert. In Folge dessen muss die unter dem äussern Luftdruck stehende Quecksilberkuppe in der Capillarröhre zurückweichen und zwar so lange, bis jeder Temperaturüberschuss über 0° im Raume *J* verschwunden und die übergetretene Wärme zum Schmelzen von Eis verbraucht ist. Mit der Umgebung nach aussen ist kein Wärmeaustausch möglich, weil der einschliessende Schnee selbst die Temperatur 0° besitzt. Die von der Quecksilberkuppe in der Capillarröhre zurückgelegte Anzahl Scalentheile ist daher direct proportional der Wärmemenge, welche in den Apparat eingeführt wurde.

Da bei Zuführung von Wärme die Quecksilberkuppe in der Capillarröhre *R* zurückgeht, so muss sie am Anfang jedes Versuches wiederum an das äussere Ende eingestellt werden. Dies geschieht nach Bunsen durch weiteres Hineindrücken des Korkes *K*, Fig. 176. Da dies immer etwas gefährlich und die Anwendung des Korkes überhaupt nicht ganz sicher ist, so habe ich mit Erfolg diesem Theile des Apparates die in Fig. 177 in halber natürlicher Grösse abgebildete Einrichtung gegeben. Die Capillarröhre bildet die Fortsetzung eines gläsernen Hahnes mit zwei Bohrungen. Je nach der Stellung des Hahns ist die Capillarröhre mit dem Quecksilber in *Q* oder mit jenem im Trichter *T* in Verbindung.

Die Bohrung *m* endlich setzt *Q* mit *T* in Verbindung, welche man herstellt, wenn das Instrument eben nicht benutzt wird. Die Spitze der durch den Kork gesteckten Stahlnadel *N* dient dann als Marke, an welcher man leicht erkennt, wie weit der Eismantel im Innern bereits verbraucht ist. Man kann dann denselben durch Einführung von Kältemischungen so lange wieder vergrössern, bis das Quecksilber *T* wieder an die Nadelspitze reicht. Der Hahn sammt Capillarröhre kann jederzeit leicht herausgezogen werden, was manche Bequemlichkeiten bietet. Dieser Apparat wurde von dem jüngst verstorbenen D. Geissler ausgeführt und hat sich vollkommen bewährt.

Fig. 177.



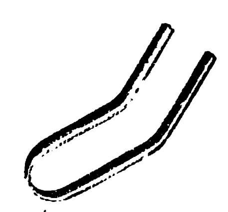
C. v. Than (Ber. d. d. chem. Ges. X, 947) hat die Capillarröhre und das Glasgefäss aus Einem Stücke hergestellt, so dass weder Kork noch Hahn nöthig war. A. Schuller und V. Wartha (Ber. d. d. chem.

Ges. VIII, 1015) dagegen haben die getheilte Röhre ganz entfernt und statt dessen das eingesaugte Quecksilber durch Wägung bestimmt. Sie liessen zu diesem Zwecke das verkürzte, nach abwärts gebogene und mit einer sehr feinen Oeffnung versehene Rohr R in ein kleines Tiegelchen mit Quecksilber tauchen, dessen Gewicht vor und nach dem Versuche bestimmt wurde. Die Saugöffnung hatte die beistehend gezeichnete Form, Fig. 178.

Dieses Verfahren vermeidet die Capillaritätsstörungen und die Kaliberfehler der Scalenröhren und gestattet die Messung sehr viel grösserer Wärmemengen.

Eine andere Vervollkommnung bezieht sich auf den Abschluss äusserer Einwirkungen. Da es nämlich nicht immer möglich ist, ganz reinen Schnee zu bekommen und im Sommer jedenfalls mit Eis gearbeitet werden muss, welches selten so rein ist, dass es genau bei derselben Temperatur schmilzt wie der Eismantel im Innern des Apparates, so haben A. Schuller und V. Wartha den Glasapparat zunächst in ein Gefäss mit destillirtem Wasser eingeschlossen und dieses erst vom Eis umgeben, eine Einrichtung, welche ich ebenfalls als zweckentsprechend erprobt habe. Aber auch dann ist ein ganz constanter Zustand des Apparates nicht erreicht und zwar einmal wegen nicht vollkommener Wärmeisolirung nach oben, dann aber insbesondere, weil das innere und das äussere Eis nicht unter dem gleichen Drucke stehen und deshalb (nach §. 30) seine Schmelztemperatur nicht ganz genau dieselbe ist. Man kann, wie die eben genannten Autoren und später C. v. Than nachgewiesen, durch mässige Aenderungen des äusseren Drucks das innere Eis zum Schmelzen oder zum Wiedererstarren bringen oder endlich seine Menge constant erhalten. Es dürfte dies wohl die empfindlichste Methode zum Nachweis des Einflusses des Druckes auf die Schmelztemperatur sein.

Fig. 178.



Ist nun der Apparat in der besprochenen Weise zusammengestellt, so ist die nächste Aufgabe die Ausmittelung des Reductionsfactors R, d. i. jener constanten Zahl, mit welcher man die Verschiebung der Quecksilberkuppe in der Capillarröhre (oder die eingesaugte Quecksilbermenge) multipliciren muss, um die Wärmemenge zu erhalten, welche jene Verschiebung hervorgebracht hat. Dieser Reductionsfactor R kann aus den Dimensionen der Capillarröhre berechnet, oder direct durch einen Versuch ermittelt werden.

Nach Bunsen ist das Volum Eines Gramms Eis von $0^0 = 1{\cdot}09082$ cbcm, während das des Wassers von $0^0 = 1{\cdot}00012$ cbcm ist. Ein Gramm Eis vermindert also beim Schmelzen sein Volum um $1{\cdot}09082 - 1{\cdot}00012 = 0{\cdot}09070$ cbcm. Die Schmelzwärme des Eises beträgt nach Bunsen 80·025. Mithin entspricht einer zugeführten Wärmemenge = 80·025

eine Volumverminderung von 0·0907 cbcm, also einer zugeführten (kleinen) Calorie eine Volumverminderung von $\frac{0\cdot0907}{80\cdot025} = 0\cdot00113339$ cbcm. Ist nun das Volum eines Scalentheiles des Capillarrohres $= v$ und bezeichnen wir mit n die Anzahl Scalentheile, um welche die Quecksilberkuppe zurückgeht, wenn Eine Calorie eingeführt wird, so ist offenbar:

$$n v = 0\cdot00113339,$$

woraus sich der Reductionsfactor

$$R = \frac{1}{n} = 882\cdot304\, v$$

ergiebt.

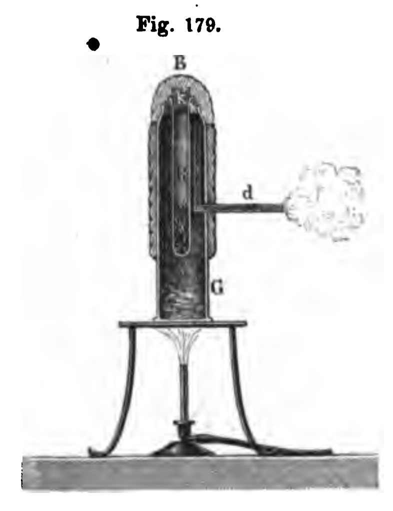
v wird bestimmt, indem man das Gewicht p eines Quecksilberfadens in Grammen ermittelt, welcher bei t^0 s Scalentheile erfüllt. Es ist dann

$$v = \frac{p\,(1 + 0\cdot00018\,t)}{13\cdot596\, s} \text{ cbcm.}$$

Bei Bunsen's Apparat war $v = 0\cdot00007733$, also $R = 0\cdot06823$.

Sicherer und schneller bestimmt man den Reductionsfactor R durch einen directen Versuch, indem man eine bekannte Quantität Wärme in die Eprouvette einführt und die zugehörige Verschiebung beobachtet. Ersteres geschieht durch Einwerfen eines gewogenen Körpers von bekannter specifischer Wärme, welcher auf eine genau bestimmbare höhere Temperatur, z. B. den Siedepunkt des Wassers, erhitzt wird. Zu letzterem Zwecke dient ein Dampf-Erhitzungsapparat, welcher noch bei vielen anderen calorimetrischen Arbeiten gute Dienste leistet und dessen Construction aus Fig. 179 ersichtlich ist. In das cylindrische, oben sich verengende Blechgefäss G ist mittelst durchbohrten Korkes k eine gläserne Proberöhre R eingesetzt. Der untere Theil des Blechgefässes ist mit Wasser gefüllt, welches zum Sieden erhitzt wird und dessen Dampf vom oberen Ende durch das gebogene Rohr d ins Freie strömt. Mit Ausnahme des untersten Theils ist das Blechgefäss seitlich mit Watte umwickelt. Die Proberöhre nimmt den zu erhitzenden Körper auf und wird durch den Kork k' lose verschlossen. Zum besseren Schutz gegen Abkühlung wird noch eine Baumwollenkappe B daraufgestülpt. In diesem Apparate nimmt der eingehüllte Körper, wie ich mich überzeugt, binnen 20 bis 25

Fig. 179.



Minuten die Temperatur des siedenden Wassers an. Hebt man dann rasch die Blechbüchse vom Feuer, entfernt Baumwollkappe und Kork und kippt die Büchse über der Mündung des Calorimeters um, so fällt der erhitzte Körper ohne merklichen Wärmeverlust in das letztere hinein. Bunsen hat diesen von Régnault herstammenden Erhitzungsapparat in der Weise abgeändert, dass er den Dampf in einem grössern Kessel erzeugte und durch einen Schlauch von unten zuführte. Man kann dann das Erhitzen beliebig lange fortsetzen. Der beschriebene Apparat, dessen Wasserfüllung auch bis über $\frac{1}{2}$ Stunde ausreicht, ist jedoch beweglicher und genügt allen Anforderungen. Es kann unter Umständen vortheilhafter sein, auch die Proberöhre aus Blech herzustellen und mit der Büchse zu verlöthen; da aber manchmal etwas von der erhitzten Substanz hängen bleibt, so ist es im Allgemeinen vorzuziehen, wenn die Proberöhre durchsichtig ist und nach dem Herausziehen auf die Waage gelegt werden kann, um durch zwei Wägungen das Gewicht der überführten Substanzmenge sicher zu ermitteln.

Damit der in das Bunsen'sche Calorimeter hineinfallende Körper nicht die Glasröhre durchschlage, ist in derselben bei J (Fig. 176) eine Lage Baumwolle enthalten. Dieselbe kann dann auch mittelst eines Drahthakens heraufgezogen werden, um die Entfernung des eingeworfenen Körpers zu erleichtern.

Als Erhitzungskörper kann eine gewogene Quantität Wasser, die in ein dünnes Glaskügelchen bekannten Gewichts und bekannter specifischer Wärme eingeschmolzen ist, benutzt werden.

In derselben Weise geht man vor, wenn das zurücktretende Quecksilber nicht gemessen, sondern gewogen werden soll.

Schuller und Wartha z. B. wendeten ein Glaskügelchen an, welches 0·19158 g wog und 0·72445 g (auf luftleeren Raum reducirt) Wasser enthielt. Bei der Temperatur 100⁰ eingeführt, brachte dasselbe im Mittel aus fünf Versuchen 1·1780 g Quecksilber zum Einsaugen, wovon 0·0580 g auf Rechnung des Glases in Abzug kommen, so dass dem Wasser allein 0·1200 g Quecksilber entsprechen.

Legt man nun der Definition der Wärmeeinheit die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0^0 und 100^0 zu Grunde, so entsprechen derselben . . . . 0·015442 g Quecksilber.
Nach Bunsen's Messungen ergiebt sich die
Zahl . . . . 0·01541 g „

Wenn bei der Ausführung der Messungen der Stand des Quecksilbers kein ganz constanter ist, so eliminirt man leicht den daraus entspringenden Fehler in folgender Weise. Man beobachtet den Gang des Quecksilbers etwa 10 Minuten vorher und nachher, rechnet daraus die mittlere Verschiebung per Minute und bringt dieselbe so vielmal in Abrechnung, als der Versuch selbst Minuten gedauert hat.

Beispiel: Es war die specifische Wärme des Zinks zu bestimmen. Das Metallstück wog 1·500 g, der Reductionsfactor des mit getheilter

Capillarröhre versehenen Apparates sei $R = 0\cdot070$. Der Barometerstand betrug 733·2 mm, mithin nach Tabelle Seite 193 die Siedetemperatur 99·08; die Beobachtungen des Quecksilberstandes in der Capillarröhre waren folgende:

	Zeit		
Beginn der Beobachtungen	0′	Ablesung	15·5
	10′	„	16·0

In diesem Momente wird das erhitzte Zink eingebracht. Das Quecksilber geht anfangs schneller, dann langsamer zurück. Sobald die Zunahmen der abgelesenen Zahlen wiederum constant geworden, wurde abgelesen:

	20′	Ablesung	214·0
Ende der Beobachtungen	30′	„	214·5.

Da vor und nach dem Versuche die Zunahme des Quecksilberstandes per Minute 0·05 betrug, so nimmt man an, dass dieselben Ursachen auch während der Mittelperiode ein Ansteigen um 0·05 per Minute, also in zehn Minuten um 0·5 Scalentheile bewirkt haben. Der Anstieg 214·0 — 16·0 = 198·0 ist also um 0·5 zu vermindern, beträgt also corrigirt 197·5, die eingeführte Wärmemenge beträgt also 197·5 $\times$ 0·070 = 13·825 Calorien. Ist die mittlere specifische Wärme des Zinks zwischen 0 und 99^0 = c, so ist die von ihm abgegebene Wärmemenge = 1·5 $\times$ 99·00 $\times$ c, welche gleich ist der obigen Wärmemenge, mithin erhalten wir:

$$c = \frac{13\cdot825}{1\cdot5 \times 99\cdot00} = 0\cdot094.$$

Die Hauptvortheile des Bunsen'schen Calorimeters sind seine grosse Empfindlichkeit, daher Ausreichen sehr kleiner Substanzmengen, dann die mit der Anfangstemperatur zusammenfallende constante Endtemperatur 0^0, welche die Ermittelung der specifischen Wärme der Apparatbestandtheile unnöthig macht, das Wegfallen aller oder doch fast aller Correctionen wegen des Einflusses der Umgebung, endlich die Leichtigkeit, mit der eine ganze Reihe von Versuchen nach einander angestellt werden können, da der Apparat sogleich wieder dazu in Bereitschaft steht. Als Nachtheil erscheint fast nur die Abhängigkeit vom Vorhandensein des Schnees oder Eises, dessen Erhaltung in geschlossener Masse rings um das Glasgefäss in wärmerer Jahreszeit schwierig ist.

58 **Bestimmung der specifischen Wärme nach der Mischungsmethode; das Wassercalorimeter.** Das Princip dieser Methode ist sehr einfach. Bringt man die Masse m eines Körpers A, dessen specifische Wärme c ist, bei der Temperatur t in Berührung mit der Masse m' einer Flüssigkeit B von der specifischen Wärme c' und der Temperatur τ, so tritt Wärmeaustausch ein, bis beide Substanzen dieselbe Endtemperatur τ' angenommen haben.

Ausgehend von dem Principe, dass der heissere Körper ebenso viele Wärme abgiebt, als der kältere aufnimmt, gelangen wir dann zur Gleichung:

$$m c (t - \tau') = m' c' (\tau' - t).$$

Löst man dieselbe nach c auf, so ist

$$c = \frac{m' c' (\tau' - t)}{m (t - \tau')} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

der Ausdruck für die mittlere specifische Wärme des Körpers A für das Intervall τ' bis t, welcher berechnet werden kann, wenn die mittlere specifische Wärme c' der Flüssigkeit B zwischen τ und τ' bekannt ist. Umgekehrt giebt

$$c' = \frac{m c (t - \tau')}{m' (\tau' - \tau)} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

den Ausdruck für die mittlere specifische Wärme c' der Flüssigkeit B zwischen t und τ', wenn zuvor c bekannt ist.

In den meisten Fällen wählt man als Flüssigkeit B das Wasser, dessen mittlere specifische Wärme bei den Versuchstemperaturen gewöhnlich $= 1$ angenommen wird. Es ist also dann in Gleichung 1) c' wegzulassen.

Als beiläufigen Vorlesungsversuch kann man 1 kg Quecksilber von 100^0 zu einem Kilogramm Wasser von 0^0 giessen und umschütteln, worauf das Ganze $3{\cdot}2^0$ zeigen soll.

Hier ist

$$m = m' = 1,\ t = 100,\ \tau = 0,\ \tau' = 3{\cdot}2,\ c' = 1,$$

also die specifische Wärme des Quecksilbers

$$c = \frac{3{\cdot}2}{100 - 3{\cdot}2} = 0{\cdot}033.$$

Der Versuch wird genauer ausfallen, wenn man die Anfangstemperatur τ des Wassers näher der Zimmertemperatur, z. B. $= 15^0$ C., wählt. Man erhält dann die Endtemperatur $\tau' = 17{\cdot}71$ und daraus

$$c = \frac{2{\cdot}71}{100 - 17{\cdot}1} = 0{\cdot}033.$$

Bei wirklichen Messungen sind nun folgende Umstände zu berücksichtigen:

Fürs erste ist unvermeidlicher Weise die Flüssigkeit B in einem Gefässe enthalten, welches natürlich an der Erwärmung Theil nimmt. Damit der davon aufgenommene Wärmeantheil möglichst klein bleibe, wählt man meistens ein sehr dünnwandiges cylindrisches Gefäss aus Messingblech, von dem man ohne merklichen Fehler annehmen kann, dass es am Ende dieselbe Temperatur besitzt, wie die Flüssigkeit. Das Product aus Ge-

wicht und specifischer Wärme (für Messing = 0·0939), d. i. der Wasserwerth des Gefässes, wird dann zu dem der Flüssigkeit addirt.

In gleicher Weise verfährt man mit dem Thermometer und mit dem Rührer, welcher zur Vermischung der ungleich erwärmten Schichten unentbehrlich ist. Den Wasserwerth des Thermometers (und zwar nur des eingetauchten Theils desselben) kann man berechnen, wenn man das Gewicht des darin enthaltenen Quecksilbers kennt. Man bestimmt das Volum des eingetauchten Theils, zieht davon das Volum des Quecksilbers ab und erhält aus dem Volum des Glases und seinem specifischen Gewicht (= 2·6) das absolute Gewicht, welches mit der specifischen Wärme (= 0·197) multiplicirt, den Wasserwerth des Glases giebt. Das Gewicht des Quecksilbers, multiplicirt mit dessen specifischer Wärme (= 0·033), giebt dessen Wasserwerth.

Man kann indessen den Wasserwerth des Thermometers auch durch einen directen Versuch bestimmen, indem man es mit höherer Temperatur in eine geringe Wassermenge taucht und deren Temperaturanstieg beobachtet.

Eine weitere Sorge muss dahin gerichtet sein, die Abgabe von Wärme aus dem Calorimeter nach aussen möglichst zu verhindern. Man giebt deshalb dem Gefässe bei grösstem Inhalte die kleinste Oberfläche (gleichseitiger Cylinder), welche man der geringeren Wärmeausstrahlung wegen glänzend polirt, wohl auch versilbert oder vergoldet, und stellt das Gefäss so auf, dass es an möglichst wenig Punkten mit möglichst schlechten Wärmeleitern in Verbindung steht (Aufhängen mittelst Seidenfäden, Aufstellen auf Korkschneiden). Endlich umgiebt man das Gefäss im Abstande von 5 bis 10 mm mit einem zweiten, welches seine polirte Oberfläche nach innen gekehrt hat, so dass die ausgestrahlte Wärme wieder grösstentheils zurückgestrahlt wird (Fig. 180).

Fig. 180.



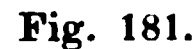
Manche Experimentatoren ziehen es vor, den Zwischenraum zwischen dem innern und äussern Gefässe ganz abzuschliessen, indem sie beide mittelst eines ringförmigen Deckels oben zusammenlöthen. Es werden dadurch zwar die Luftströmungen abgehalten, aber die Wärmeleitung längs des Metalls veranlasst. Wesentlich vortheilhaft ist jedoch diese Einrichtung, wenn die Temperatur des Calorimeters unter dem Thaupunkt gewählt werden muss, da sie die dadurch veranlassten Störungen von der innern Gefässwandung abhält.

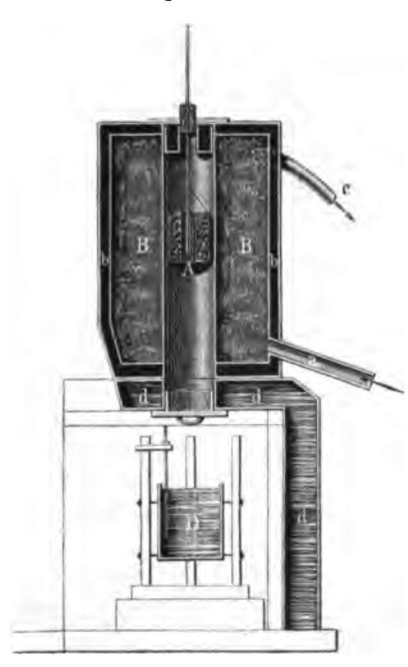
Der Rührer muss regelmässig in Bewegung erhalten werden. Um dies nicht einem Gehilfen überlassen zu müssen, gebraucht man eine Vorrichtung, wie sie Fig. 185, S. 293, andeutet, wobei als Motor ein Räderwerk

oder dergleichen benutzt wird. Statt auf- und abbewegter Rührer sind auch rotirende mit schief gestellten Schaufeln in Anwendung gebracht worden. Häufig ist es vortheilhafter, statt des Rührers ein Drahtkörbchen an einem Seidenfaden auf- und abzusenken, welches den erhitzten Körper aufnimmt und verhindert, dass er seine Wärme unmittelbar dem Boden mittheile.

Eine besondere Sorgfalt ist nun auf die Erhitzung des Körpers und auf die Ueberführung desselben aus dem Erhitzungsapparate in das Calorimeter zu verwenden, da hierbei leicht Wärme verloren gehen kann.

Einen sehr einfachen Erhitzungsapparat von **Régnault** haben wir bereits in Fig. 179, S. 284, abgebildet. Für bedeutend grössere Mengen Substanz ist der grosse **Régnault**'sche Dampferhitzungsapparat bestimmt, von welchem Fig. 181 einen Verticaldurchschnitt, Fig. 182 (a. f. S.) eine perspectivische Ansicht giebt.


Fig. 181.



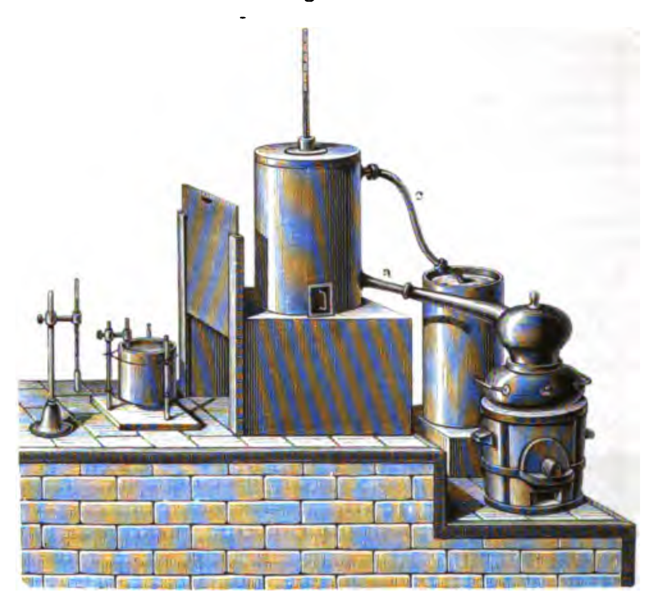
Den obern Theil dieses Apparates bildet ein aus drei concentrischen Blechcylindern gebildetes Gefäss. Der mittlere Raum A ist unten durch eine leicht zu entfernende Blechkappe oder besser durch einen seitlich auszuziehenden hohlen Blechschieber, oben mittelst eines Korkes, verschlossen, in welchem ein Thermometer steckt. Ringsum ist der Raum A vom Dampfraum B und B wieder von dem Luftmantel b umgeben.

In der Mitte von A hängt an einem durch den oben schliessenden Kork festgehaltenen Faden ein ringförmiges möglichst leicht gearbeitetes Drahtkörbchen, in dessen innerer Höhlung sich das Gefäss des schon erwähnten Thermometers befindet, ohne jedoch damit fest verbunden zu sein. In dieses Körbchen wird nun die zu untersuchende Substanz gelegt und zwar in Stücken von entsprechender Grösse, wenn man mit festen, oder in möglichst dünnwandige Glasröhrchen eingeschlossen, wenn man mit flüssigen Stoffen zu thun hat.

Aus einem kleinen Dampfkessel wird nun ein continuirlicher Dampfstrom in den Raum B geleitet, aus welchem dann die Dämpfe durch das Rohr c nach einem Kühlapparat abgeleitet werden. Unter diesen

Umständen wird nach einiger Zeit der ganze innere Raum A sammt dem Körbchen und seinem Inhalt eine dem Siedepunkte des Wassers


Fig. 182.



nahe kommende constante Temperatur angenommen haben, welche man am Thermometer ablesen kann.

Ist dies geschehen, so wird der Schieber unter A entfernt und das Körbchen mit seinem Inhalt rasch in das Calorimeter D herabgelassen. Dasselbe wird nun nach der linken Seite unserer Figur hin hervorgezogen, das Wasser umgerührt und dann beobachtet, wie hoch die Temperatur des Kühlwassers steigt, welche natürlich auch vor dem Herablassen des Körbchens beobachtet worden sein muss.

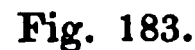
Der Raum d ist mit kaltem Wasser gefüllt, um eine Erwärmung von D durch den auf der rechten Seite stehenden Dampfkessel und durch die Wärme des Dampfraumes B zu verhindern.

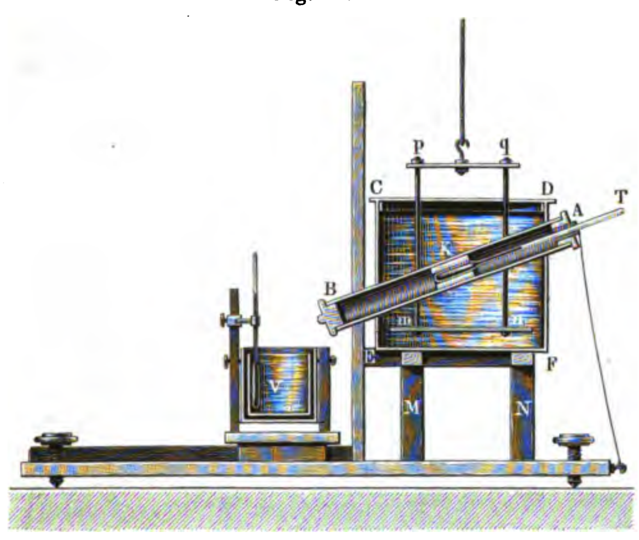
Für solche Versuche, bei welchen man den zu untersuchenden Körper bei einer sehr niedrigen Temperatur in das Calorimeter einführen will, hat Régnault den Apparat Fig. 183 construirt. Das weitere Gefäss nimmt eine Kältemischung, die schiefliegende Röhre den zu untersuchenden Körper auf.

Einen sehr zweckmässigen Dampferhitzungsapparat hat Neumann construirt; Fig. 184 giebt davon eine Abbildung.

Der abgestumpfte Hohlkegel aus Messingblech $b\,b\,b$ ist innerhalb des doppelten Kegelmantels $a\,a\,a\,a$ wie ein Hahn um seine Axe drehbar.

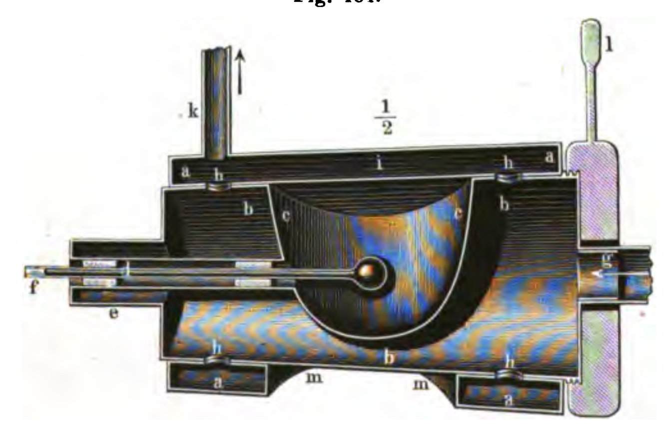
Die Gleitflächen sind auf einander abgeschliffen und schliessen, mit Fett geschmiert, dampfdicht. Der innere Kegelstumpf ist mit einer halb-


Fig. 183.



kugeligen Höhlung *cc* versehen, welche nach innen geschlossen, nach aussen offen ist. Durch die in diese Höhlung mündende Röhre *d* ragt ein Thermometer *f* mit seinem Gefässe hinein, dessen Stand ausserhalb

Fig. 184.



abgelesen werden kann. Auf der Unterseite hat der äussere Doppelkegel einen kreisförmigen Ausschnitt *mm*, welcher der Mündung der Höhlung gegenübersteht.

Zum Beginne des Versuches dreht man den äussern Kegel um 180° so, dass der kreisförmige Ausschnitt *mm* mit der Mündung des Raumes *cc* zusammenfällt, füllt die zu untersuchende Substanz in den Hohlraum und dreht dann den äussern Kegel wieder um 180° in die frühere Lage zurück. Nun setzt man den Apparat mittelst des Rohrstückes *g* an ein Dampfrohr, welches aus einem Dampfkessel Wasserdampf zuführt. Derselbe erfüllt den Raum *b*, *b*, *b*, dringt durch die Oeffnungen *h*, *h*, *h*, *h* in den äusseren Raum *a*, *a*, *a*, *a* und tritt durch *k* ins Freie.

Auf diese Weise wird die Substanz in *c*, *c* von allen Seiten mit Dampf umhüllt und nimmt binnen 50 bis 60 Minuten vollständig dessen Temperatur an.

Inzwischen hat man das Wassercalorimeter vorgerichtet. Nach Ablesung der Temperatur desselben setzt man die Mündung *mm* über das Calorimeter, dreht rasch mittelst des Handgriffs *l* den innern Kegel um 180°, so dass die Substanz in das Wasser des Calorimeters fällt und entfernt sogleich den Apparat aus dessen Nähe.

Nach meinen Erfahrungen entspricht den meisten Anforderungen der kleine Régnault'sche Erhitzungsapparat, Fig. 179, S. 284, vollkommen, nur muss natürlich die Grösse des Calorimeters der angewendeten Substanzmenge angepasst sein. Dasselbe muss ungefähr 100 bis 200 cbcm Rauminhalt besitzen. Der grosse Régnault'sche Erhitzungsapparat, Fig. 181 u. 182 ist nur für Versuche in grösserem Maassstabe geeignet. Beim raschen Verschieben des Calorimeters tritt leicht ein Verschütten der Flüssigkeit ein. Beim Neumann'schen Apparat ist keine Möglichkeit vorhanden, das allzu rasche Hineinfallen schwerer Körper zu verlangsamen und das dadurch herbeigeführte Herumspritzen des Wassers zu verhindern. Endlich ist es wünschenswerth, in dem Falle, wo man statt des Wasserdampfes den Dampf anderer Flüssigkeiten anwenden will, um eine andere Erhitzungstemperatur zu erhalten, den Versuch so einzurichten, dass der condensirte Dampf immer wieder zurückfliesst, damit man mit einer geringen Flüssigkeitsmenge das Erhitzen stundenlang fortsetzen kann.

In dieser Hinsicht hat mir ein Apparat sehr gute Dienste geleistet, dessen Einrichtung mit sammt jener des Calorimeters aus Fig. 185 zu ersehen ist.

A ist der Dampfkessel, aus starkem Messingblech hart gelöthet, der mittelst eines Doppelbrenners geheizt wird, so dass die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt.

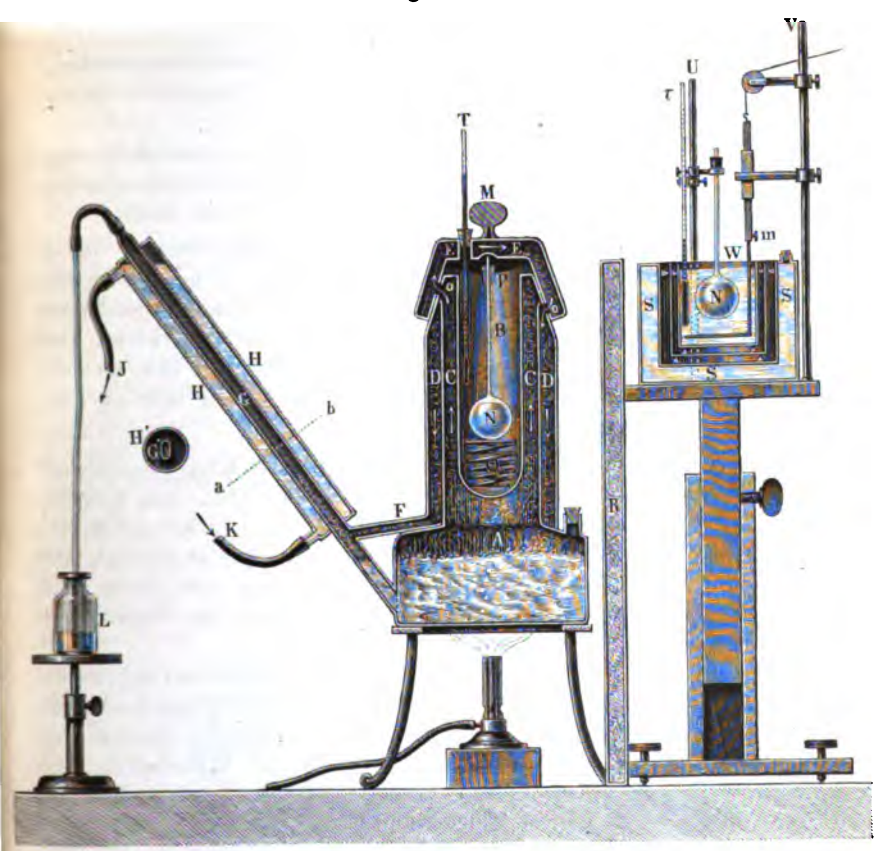
B ist der Erhitzungsraum, welcher den Probekörper, in unserem Beispiele eine in einer Glaskugel mit Stiel enthaltene Flüssigkeit *N* aufnimmt.

C und *D* sind ein innerer und ein äusserer Dampfmantel.

E ist ein aufgeschliffener conischer, doppelwandiger Deckel, durch dessen Innenraum hindurch der Dampf aus *C* nach *D* gelangt. Zu diesem Zwecke sind die correspondirenden Oeffnungen *o* und

o' vorhanden. Durch eine Röhre in diesem Deckel taucht das Thermometer in den Erhitzungsraum. Der Deckel sammt Ther-

Fig. 185.



mometer wird an dem Holzknopf M in dem Momente abgehoben, in welchem die Ueberführung des erhitzten Körpers mit freier Hand erfolgen soll.

F ist eine Verbindungsröhre, durch welche Dampf und condensirte Flüssigkeit aus D abgeführt werden. Letztere fliesst direct nach A zurück, ersterer wird in dem Kühler condensirt.

G ist das Kühlrohr aus Messingblech, welches vom kalten Wasser in H umgeben ist. Letzteres fliesst bei K zu, bei J ab. Damit der Dampf nicht die condensirten Flüssigkeitstheile am Zurückfliessen hindert, hat das Kühlrohr nach ab einen Querschnitt in Form einer gestreckten Ellipse $G'H'$. In einem so geform-

-ten Kühlrohr findet kein Hinaufschleudern der Flüssigkeit statt.

L ist ein Glas auf Gestell, in welchem sich allfällig übergerissene Flüssigkeitstheile sammeln können.

R stellt einen Schirm zur Abhaltung der Wärme dar.

S ist ein doppelwandiges mit Wasser gefülltes Gefäss aus Zinkblech zum Schutze des Calorimeters gegen Temperatureinflüsse der Umgebung.

W zeigt das mit Wasser gefüllte Calorimeter aus dünnem Messingblech, mittelst Korkspitzen innerhalb des äusseren Blechgefässes gehalten. Das äussere Gefäss steht ebenfalls auf Kork.

V ist der Rührapparat. Der halbmondförmige Rührer aus dünnem Messingblech ist bei *m* in die vierkantige Führungsstange eingeklemmt, damit er abgenommen und mit dem Calorimeter auf die Wage gesetzt werden kann. Die Rührvorrichtung wird durch ein aufziehbares Laufwerk nach Art der Bratenwender oder durch einen andern kleinen Motor in Gang erhalten.

τ ist das Thermometer des Calorimeters.

U ist ein Träger, an dessen Arm der erhitzte Körper angehängt werden kann. In unserem Falle trägt der Arm einen Ring mit Schlitz zum Einhängen des Korkes *P*. Andere Körper werden direct oder in einem Körbchen mittelst Fadens angehängt. Das obere Ende des Fadens wird im Erhitzungsraum durch einen quergestemmten Kork befestigt, damit man den Faden rasch und sicher fassen kann.

Q endlich ist eine Drahtspirale, welche unter Umständen angewendet wird. Durch dieselbe wird im Momente des Abhebens des Deckels die erhitzte Glaskugel emporgehoben, so dass sie dann rascher gefasst und herausgenommen werden kann. Während des Verschlusses wird die Spirale durch das Gewicht des Deckels niedergedrückt. Diese Einrichtung ist indess meist entbehrlich.

Die Handhabung des Apparates ist nun leicht verständlich. Man lässt nach dem Einbringen der Substanz genügend lange sieden und zwar bei schlechten Wärmeleitern stundenlang, bringt inzwischen das Calorimeter in Stand, setzt den Rührer in Gang beobachtet den Anstieg des Thermometers τ einige Zeit vor dem Ueberführen, ebenso das Thermometer *T*, öffnet dann rasch mit der linken Hand den Deckel, ergreift mit der rechten Hand den Kork *P* und führt in einem raschen Zuge die Kugel ins Calorimeter; man braucht dazu keine viertel Secunde. Nun beobachtet man das Thermometer τ von 20 zu 20 oder 30 zu 30 Secunden, bis die Aenderungen des Thermometerstandes nahe constant geworden sind.

Inzwischen kann man eine zweite Kugel, beziehungsweise einen andern Körper in den Erhitzungsapparat geben, welcher seine Tem-

peratur nahe angenommen haben wird, bis man mit dem ersten Versuche zu Ende und das Calorimeter wieder in Stand gesetzt ist.

Ein höchst bequemes, auch bei vielen anderen physicalischen Arbeiten brauchbares Hilfsmittel bei diesen Arbeiten ist eine Signaluhr, welche alle halbe Minuten schlägt. Man kann eine solche leicht aus einer gewöhnlichen Schwarzwälderuhr herstellen.

Den Einfluss des miterwärmten Glases eliminirt man einfach, indem man einige Versuche mit der leeren Glaskugel ausführt. Dadurch wird auch jener Wärmeverlust unschädlich gemacht, der während der Ueberführung stattfindet, denn man kann wohl annehmen, dass derselbe ebenso viel beträgt, wie bei der gefüllten Kugel. Bei festen Körpern kann man auf diese Weise den Einfluss des Körbchens oder der Blechbüchse, in welchen sie enthalten sind, eliminiren. Ueber die Correction der übrigen Wärmeeinflüsse werden wir später Näheres mittheilen.

Zum Schlusse möge noch ein Verfahren beschrieben werden, nach welchem H. Kopp eine grosse Anzahl von Bestimmungen ausgeführt hat. (Ann. d. Chem. und Pharm. III. Suppl.-Bd.)

Die zu untersuchende feste Substanz befindet sich in Form dünner Cylinder oder zu Stücken von der Grösse einer kleinen Erbse verkleinert in einer Röhre *A*, Fig. 186, von dünnem Glase, in dessen oberer

Fig. 186.

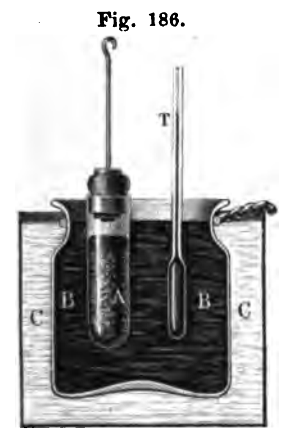


Fig. 187.



Mündung ein nicht luftdicht schliessender Kork steckt, welcher zwischen zwei auf einem Draht aufgeschraubten Messingplättchen gefasst ist. Oben ist dieser Draht hakenförmig umgebogen.

Das Röhrchen *A* enthält ausser den Stücken der zu untersuchenden festen Substanz noch eine dieselbe nicht lösende Flüssigkeit von bekannter specifischer Wärme, so dass sie die Körner zwar überragt, dass aber zwischen der Flüssigkeit und dem Kork doch noch ein Zwischenraum bleibt.

Das Glas *A* lässt sich, wenn der Kork aufgesteckt ist, mittelst des oben hakenförmig gebogenen Drahtes an eine Wage anhängen. Drei

Wägungen: 1. des leeren Glases, 2. nach dem Einfüllen der festen Substanz, 3. nach dem Einfüllen der Flüssigkeit lehren das Gewicht der festen Substanz (m) und das der Flüssigkeit (f) kennen.

Um das Glas A sammt seinem Inhalt auf eine höhere Temperatur zu bringen, dient der Erhitzungsapparat Fig. 186. Es wird, an einem passenden Stativ eingeklemmt, nahe bis zu seinem oberen Rande in das Quecksilberbad B eingetaucht.

Das Quecksilbergefäss B, welches ausser der Röhre A auch noch das Thermometer T enthält, ist mittelst eines seinen Hals umschliessenden Triangels in das Oelbad C eingehängt, welches, auf einem Dreifuss stehend, durch eine Weingeistlampe mit dünnem Docht erhitzt wird und auf constanter Temperatur erhalten werden kann.

Wenn das Glas A lange genug in das Quecksilber des Gefässes B eingetaucht war, um annehmen zu können, dass es sammt seinem Inhalt die stationäre Temperatur angenommen hat, welche das Thermometer T anzeigt, wird es rasch in das Wasser des Calorimeters D, Fig. 187 (a. v. S.), übertragen, welches aus einem von drei Füssen aus Messingdraht getragenen, aus dem dünnsten Messingbleche gebildeten Gefässe besteht. In das Wasser des Calorimeters D, welches durch einen Rührer stets in Bewegung erhalten werden kann, ist ausser der Röhre A noch ein Thermometer t eingetaucht, an welchem man die Temperaturerhöhung ablesen kann, welche das Wasser durch die Abkühlung der Röhre A und ihres Inhaltes erfährt.

Ich habe (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien 1867) diese Methode in einigen Punkten zu vervollkommnen gesucht. Die Substanz wurde statt in eine Proberöhre in eine Glaskugel mit engem Stiel eingefüllt, wodurch vermieden wird, dass durch ungleich tiefes Eintauchen des Glases sehr verschieden grosse Wärmemengen ins Calorimeter gebracht werden, ferner wurde das Quecksilber durch Dämpfe constanter Temperatur erwärmt, endlich wurde ein genaueres von Régnault herrührendes Rechnungsverfahren zur Ausmittelung der Correction angewendet.

Auch A. Bettendorff und A. Wüllner (Pogg. Ann. Bd. CXXXIII) haben später nach einem ähnlichen Verfahren genaue Resultate erhalten.

Sehen wir vorläufig von allen Correctionen wegen der Wärmeverluste an die Umgebung ab, so ist die Berechnung solcher Versuche sehr einfach.

Es bedeute wiederum:

m die Masse, c die specifische Wärme des zu untersuchenden Körpers,

μ die Masse, γ die specifische Wärme der miterhitzten Flüssigkeit,

μ_1 „ „ γ_1 „ „ „ des miterhitzten Glases,

t die gemeinsame Erhitzungstemperatur dieser Materialien,

m' die Masse, c' die specifische Wärme der Flüssigkeit im Calorimeter,

w den Wasserwerth der übrigen Bestandtheile desselben,
τ die Anfangs-, τ' die Endtemperatur des Calorimeters, so ist:

$$(mc + \mu\gamma + \mu_1\gamma_1)(t - \tau') = (m'c' + w)(\tau' - \tau),$$

also

$$c = \frac{(m'c' + w)(\tau' - \tau) - (\mu\gamma + \mu_1\gamma_1)(t - \tau')}{m(t - \tau')}.$$

Correctionsmethoden zur Eliminirung oder Berechnung der Wärmeverluste des Calorimeters während des Versuches. 59 Bei den Bestimmungen der specifischen Wärme nach der Mischungsmethode, wie bei vielen anderen calorimetrischen Messungen, ist eine gefährliche Fehlerquelle durch den Umstand begründet, dass das Calorimeter einen Theil seiner Wärme an die Umgebung verliert oder auch solche aus der Umgebung aufnimmt, während der zu messende Temperaturanstieg stattfindet. Seine Endtemperatur ist also dann nicht allein eine Folge der zugeführten Wärmemenge, die man messen will, sondern noch anderer Wärmeeinflüsse und muss daher in den meisten Fällen eine Correction erfahren.

Nur in dem Falle, wenn der ins Calorimeter gebrachte erhitzte Körper seinen Temperaturüberschuss sehr rasch abgiebt, weil er sehr gut die Wärme leitet und eine relativ grosse Oberfläche hat, kann von dieser Correction Umgang genommen werden.

Wenn man z. B. klein zertheilte Metallstücke anwendet, erfolgt der Temperaturausgleich fast vollständig binnen einer halben Minute, das Thermometer steigt sehr rasch und bleibt, bevor es wieder sinkt, einige Zeit auf einem Maximalwerthe stehen, den man bei solchen Versuchen als Endtemperatur annehmen kann.

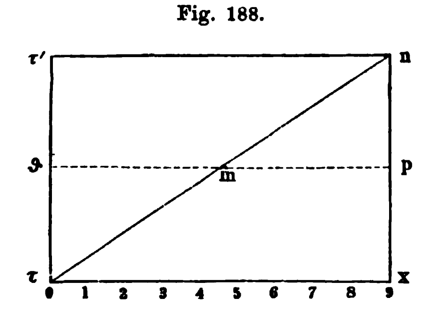
Bei der Mehrzahl der Versuche jedoch dauert der Temperaturausgleich eine grössere Anzahl von Minuten. Damit während dieser Zeit die Wärmeverluste des Calorimeters nicht zu gross werden, vermeidet man allzugrosse Anstiege der Temperatur, indem man den Gesammtwasserwerth des Calorimeters gross genug wählt. Dadurch macht man aber wiederum die Methode weniger empfindlich. Da es kaum möglich ist, den Temperaturanstieg genauer als auf $\frac{1}{100}$ Grad zu messen, ja diese Genauigkeit in den seltensten Fällen zu erreichen ist, so entspricht einem Temperaturanstieg von 5 Graden höchstens eine Genauigkeit auf $\frac{1}{500}$ oder 0·002 des erhaltenen Resultats. Da aber ein Calorimeter mittlerer Grösse bei 5^0 Temperaturüberschuss bereits über $0{\cdot}01^0$ per Minute von seiner Temperatur verliert, so ist es selten gestattet, den Temperaturanstieg über 5 Grade zu steigern; nur bei grossem Wasserwerthe (von 500 bis 1000 g) darf derselbe bis auf 8 bis 10 Grade erhöht werden.

Die älteste und einfachste Methode zur Eliminirung dieser Fehlerquelle ist unter dem Namen des

Rumford'schen Kunstgriffs bekannt. Ist die Temperatur der Umgebung $= \vartheta$, der angenähert ermittelte Temperaturanstieg $= \Delta$, so giebt man der Anfangstemperatur des Calorimeters die Höhe $\tau = \vartheta - \frac{\Delta}{2}$, so dass dann die Endtemperatur $\tau' = \vartheta + \frac{\Delta}{2}$ wird. Man nimmt dann an, dass die Wärmeaufnahmen während der Zeit, wo das Calorimeter kälter ist als die Umgebung, ausgeglichen werden durch die eben so grossen Wärmeverluste während jener Zeit, wo das Calorimeter wärmer ist als die Umgebung. Diese Methode setzt voraus, dass diese Zeiten gleich lang seien, dass also der Anstieg der Temperatur proportional der Zeit erfolge. Dies ist bei manchen calorimetrischen Arbeiten, jedoch nicht bei den in Rede stehenden Versuchen der Fall. Nach dem Eintauchen des erhitzten Körpers steigt nämlich anfangs die Temperatur sehr rasch, später langsam. Das Calorimeter verweilt daher längere Zeit bei einer Temperatur über der Umgebung, als bei einer solchen unter derselben und es überwiegen daher die Wärmeverluste.

Modification des Rumford'schen Kunstgriffs. Betrachten wir die Sache in einer graphischen Darstellung. In Fig. 188 seien auf der Abscissenaxe die Zeiten, als Ordinaten die Temperaturüberschüsse über τ aufgetragen. Zur Zeit 0 sei also die Temperatur $= \tau$, zur Zeit $x = 9$ Minuten sei sie τ'. Erfolgt nun der Anstieg der Temperatur proportional der Zeit, so ist die Diagonale $0n$ die Temperaturcurve. Wäre die Umgebungstemperatur ebenfalls $= \tau$ und der Temperaturverlust an die Umgebung proportional dem jeweiligen Temperaturüberschusse, so wären die Wärmeverluste in den einzelnen Zeitabschnitten proportional den über ihnen stehenden Flächenräumen. Wählen wir nun die Umgebungstemperatur $\vartheta = \frac{\tau + \tau'}{2}$, so findet in der Zeit 0 bis $4\frac{1}{2}$ Aufnahme, in der Zeit $4\frac{1}{2}$ bis 9 Abgabe von Wärme statt, diese Aufnahme und Abgabe wäre den Flächenräumen $\vartheta m \tau$ und $m p n$ proportional, also gleich gross.

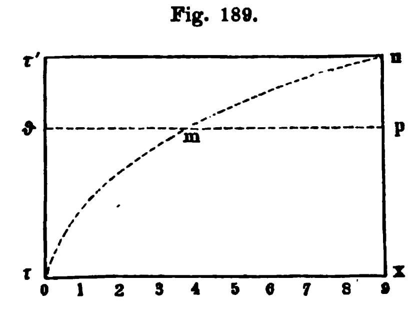
Fig. 188.



Nun erfolgt aber in Wirklichkeit der Temperaturanstieg statt nach der Geraden on nach einer Curve, ungefähr wie omn in Fig. 189. Um auch in diesem Falle die Aufnahmen und Abgaben an Wärme gleich gross zu machen, müssen wir die Umgebungstemperatur ϑ höher als

$\frac{\tau + \tau'}{2}$ wählen und zwar so hoch, dass die Fläche $\vartheta m \tau$ = der Fläche mnp ausfällt. Nimmt man die Curve $\tau m n$ annähernd als eine Parabel, so ist der Flächeninhalt $\tau m n x \tau = \frac{2}{3}$ des Rechtecks $\tau \tau' n x$. Machen wir demnach die Höhe $\tau \vartheta = \frac{2}{3} \tau \tau'$, d. h. die Umgebungstemperatur $\vartheta = \tau + \frac{2}{3} (\tau' - \tau)$, so wird die Fläche $\vartheta m \tau$ = der Fläche mnp. Wir werden also in der Regel eine viel genauere Compensation erhalten, wenn wir die Anfangstemperatur τ des Calorimeters doppelt so tief unter der Umgebungstemperatur ϑ wählen, als die Endtemperatur τ' über derselben zu liegen kommt.

Fig. 189.



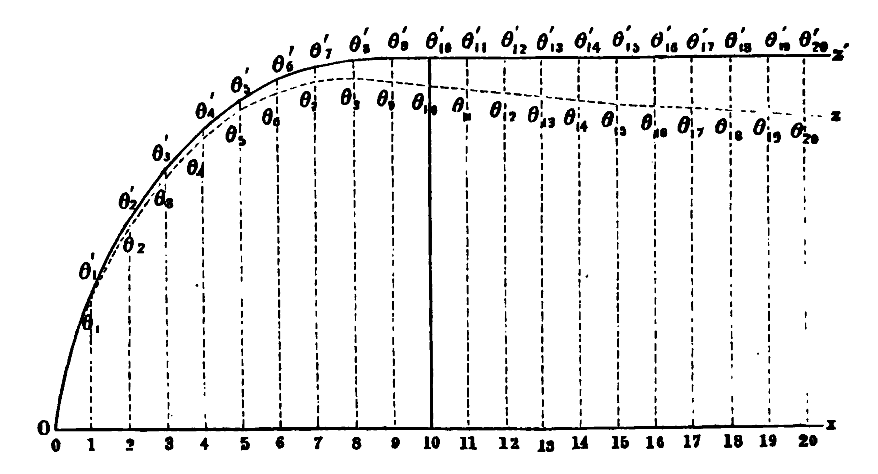
Die angestellte Betrachtung kann man in manchen Fällen auch einer annähernden Berechnung der Correction für die Endtemperatur zu Grunde legen. Es sei z. B. am Anfange das Calorimeter auf der Temperatur der Umgebung, also $\tau = \vartheta$. Nach dem Einbringen des erhitzten Körpers steigt das Thermometer durch n Minuten bis τ' und sinkt dann in weiteren n Minuten um θ Grade, dann ist $\frac{2}{3}\theta$ der angenäherte Verlust während des Anstieges und $\tau' + \frac{2}{3}\theta$ die annähernd richtige Endtemperatur. Hat man nach den ersten n Minuten den Verlust an Temperatur während der folgenden m Minuten $= \theta'$ beobachtet, so ist der Verlust während des Anstieges $= \frac{2n}{3m}\theta'$ Grade.

Genauere Correction der Endtemperatur. Wenn der ins Calorimeter gebrachte erhitzte Körper die Wärme verhältnissmässig langsam abgiebt, so darf die beobachtete Maximaltemperatur nicht zur Berechnung des Temperaturanstieges benutzt werden. Wir wollen uns an der graphischen Construction in Fig. 190 (a. f. S.) darüber klar zu werden suchen, was in diesem Falle in dem Calorimeter vorgeht. Denken wir uns zunächst den idealen Fall, dass das letztere gegen den Wärmeverkehr mit der Umgebung vollkommen geschützt sei, also weder Wärme aufnehmen, noch abgeben könne.

Auf der Abscissenaxe ox seien wiederum die Zeiten (Minuten) aufgetragen. Zur Zeit 0 werde der erhitzte Körper eingetaucht und die ausgezogene Curve $0s'$ stelle durch ihre Ordinaten die dabei hervorgebrachten Temperaturerhöhungen vor. Mit Ende der 10. Minute beispielsweise, also beim Erreichen der Temperatur θ'_{10} sei der Temperaturausgleich beendet, von da an bleibt also die Temperatur constant auf

der Höhe θ'_{10}. Wir wollen die Zeit bis zu diesem Moment die **Hauptperiode**, die nach der 10. Minute die **Nachperiode** nennen.

Fig. 190.



Jetzt denken wir uns denselben Versuch unter der Annahme wiederholt, dass das Calorimeter **nicht** vollständig für die Wärmeabgabe isolirt sei, sondern dass es per Minute ungefähr 2 Proc. seines Temperaturüberschusses an die Umgebung verliere. Diese Verluste summiren sich allmälig. Bringen wir nun diese Verlustsumme von den Ordinaten θ'_1, θ'_2, θ'_3 . . in Abzug, so erhalten wir die kürzeren mit θ_1, θ_2, θ_3 . . . bezeichneten Ordinaten und indem wir ihre Endpunkte verbinden, die gestrichelte Curve oz, welche im Gegensatz zum idealen Verlauf den wirklichen Verlauf der Temperatur darstellt. Man ersieht nun sofort, dass das Maximum der Temperatur θ'_8 bereits eintritt, bevor noch alle überschüssige Wärme des erhitzten Körpers abgegeben ist, und dass sich aus dieser Maximaltemperatur in keiner Weise ein genauer Werth derjenigen Endtemperatur ableiten lässt, welche eingetreten wäre, wenn keine Verluste stattgehabt hätten. Um letzteren Werth abzuleiten, muss man vielmehr irgend eine der beobachteten Temperaturen von θ_{10} an, also eine **nach** Abgabe alles Temperaturüberschusses des eingetauchten Körpers beobachtete Temperatur benutzen und als Correction die Summe aller Temperaturverluste von Anfang bis dahin in Rechnung bringen. Das heisst also in der Construction, man nimmt irgend eine der Ordinaten der Nachperiode, z. B. θ_{10} oder θ_{11} oder θ_{12} u. s. f. und ermittelt das zugehörige Supplementstück, welches die Ergänzung bis zur Höhe der Horizontalen mz' liefert. **Welche** der genannten Ordinaten man zu dieser Rechnung wählt, ist gleichgiltig, wenn nur nicht eine zu frühe, nämlich eine aus der Hauptperiode genommen wird.

Den Eintritt des Zeitpunktes, wo im Innern des Calorimeters der eingetauchte Körper alle Wärme abgegeben hat, d. h. also das Ende der Hauptperiode, erkennt man daran, dass von da an die Temperaturen θ_{10}, θ_{11}, θ_{12} . . . sehr nahe constante Differenzen zeigen.

Die Curve *o z* ist zwar strenge genommen von θ_{10} an keine ganz gerade Linie, sondern eine Hyperbel, die sich allmälig der Abscissenaxe nähert. Die Ordinaten bilden daher strenge genommen keine arithmetische, sondern eine geometrische Reihe und nicht ihre Differenzen, sondern ihre Quotienten oder die Differenzen ihrer Logarithmen bleiben constant. Innerhalb der Gränzen, in welchen wir hier bleiben, können wir dieselbe jedoch durchaus als geradlinig, also die Differenzen als constant betrachten. Die erste Ordinate also, von welcher an die constanten Differenzen beginnen, eignet sich (wie alle folgenden) zur Rechnung.

Wie bestimmen wir nun die Verluste? Wir nehmen die mittleren Temperaturen jeder einzelnen Minute, also die Werthe

$$\frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \frac{\theta_2 + \theta_3}{3}$$

u. s. f., dann aus diesen und der Umgebungstemperatur die mittleren Temperaturüberschüsse, ermitteln aus den Beobachtungen an den Ordinaten der Nachperiode den Temperaturverlust des Calorimeters per Minute für den zugehörigen Temperaturüberschuss und setzen nun die Verluste per Minute den Temperaturüberschüssen proportional. Indem wir also eben so viele Proportionen auflösen als Minuten in der Hauptperiode liegen, berechnen wir den auf jede einzelne Minute treffenden Verlust. Addiren wir alle diese Einzelverluste, so erhalten wir die gesuchte Correction der Endtemperatur.

Ein Beispiel wird dies klar machen. Das Calorimeter habe im Moment des Eintauchens 10·00 Grade, die Umgebungstemperatur sei 12·05 Grade, für die folgenden Minuten habe man die nachfolgenden Calorimeter- und Umgebungstemperaturen beobachtet:

Zeit		Abgelesene Temperatur des Calorimeters	Mittlere Temperatur des Calorimeters	Mittlere Temperatur der Umgebung	Mittlerer Ueberschuss der Calorimetertemperatur über Umgebungstemperatur	Berechneter Verlust an Temperatur
Hauptperiode	0	θ_0 = 10·00				
			10·90	12·05	— 1·15	— 0·023
	1	θ_1 = 11·80				
			12·25	12·05	+ 0·20	+ 0·040
	2	θ_2 = 12·70				
			13·05	12·05	+ 1·00	+ 0·020
	3	θ_3 = 13·40				
			13·65	12·05	+ 1·60	+ 0·032
	4	θ_4 = 13·90				
			14·08	12·05	+ 2·03	+ 0·041
	5	θ_5 = 14·25				
			14·38	12·05	+ 2·38	+ 0·047
	6	θ_6 = 14·50				
			14·55	12·05	+ 2·50	+ 0·050
	7	θ_7 = 14·60				
			14·63	12·03	+ 2·60	+ 0·052
	8	θ_8 = 14·65				
			14·62	12·02	+ 2·60	+ 0·052
	9	θ_9 = 14·63				
			14·62	12·02	+ 2·60	+ 0·052
	10	θ_{10} = 14·60				S. = + 0·396
Nachperiode	11	θ_{11} = 14·55				
	12	θ_{12} = 14·50				
	13	θ_{13} = 14·45	14·50	12·00	+ 2·50	
	14	θ_{14} = 14·40				

Die abgelesenen Temperaturen am Ende der ersten, der zweiten u. s. w. Minute sind wegen des raschen Ansteigens nicht genau, was aber auch nicht nöthig ist, da sie nur zur Correctionsrechnung dienen. Möglichst genau dagegen muss jene Ablesung (in unserm Beispiele die für die Zeit 10) gemacht werden, welche als Endtemperatur der Hauptperiode gewählt wird. Wie man sieht, bleiben die Differenzen von 14·60 an constant = 0·05, folglich lassen wir von dort die Nachperiode beginnen.

Die Zahlen der nächsten Columnen sind die arithmetischen Mittel der Anfangs- und Endtemperaturen jeder Minute, die letzte, 14·50, das arithmetische Mittel der ganzen Endperiode.

Die mittleren Umgebungstemperaturen sind erhalten, indem man in der Zwischenzeit zwischen den Ablesungen am Calorimeter jene am freihängenden Thermometer macht. Die darauf folgende Columne enthält die Differenzen zwischen den Zahlen der vierten und fünften Columne. Die Zahlen der letzten Columne endlich sind folgendermaassen gerechnet. Da nämlich während der Nachperiode einem Temperaturüberschuss von 2·50 Graden ein Verlust von 0·05 Graden per Minute entspricht, so trifft es auf einen Temperaturüberschuss von 1^0 einen Verlust von $\frac{0 \cdot 05}{2 \cdot 5} = 0 \cdot 02$ Graden. Mit diesem Factor multipliciren wir also die Zahlen der vorletzten Columne, um die der letzten, die Verluste, zu erhalten. Der Verlust in der ersten Minute ist noch negativ, d. h. ein Gewinn, die folgenden sind positiv. Die Summe (mit Rücksicht auf das Zeichen) ist + 0·396, wofür wir rund 0·40 setzen wollen, da die Tausendel nicht mehr sicher sind. Dies ist die anzubringende Correction C der Endtemperatur θ_{10}. Mithin ist die corrigirte Endtemperatur

$$\tau' = \theta_{10} + C = 14 \cdot 60 + 0 \cdot 40 = 15 \cdot 00,$$

zieht man davon ab die Anfangstemperatur $\tau = 10 \cdot 00$

so erhält man den wahren Temperaturanstieg $= 5 \cdot 00$.

Dabei setzen wir voraus, dass an den Ablesungen der Anfangs- und Endtemperatur alle anderen Thermometercorrectionen vorher angebracht worden seien. Bei den anderen Temperaturen ist dies nicht nöthig, falls die Correctionen nicht sehr gross sind.

Diese nämliche corrigirte Endtemperatur τ' ist dann auch als die Endtemperatur des eingetauchten Körpers zu nehmen und nicht etwa die abgelesene Endtemperatur θ_{10}.

Es könnte scheinen, dass für den Temperaturabstieg des auf t^0 erhitzten Körpers die Differenz $t - \theta_{10}$ zu nehmen sei, aber das wäre ein Irrthum, denn auch der eingetauchte Körper nimmt an den Verlusten Theil, auch für seine Endtemperatur gilt also die Correction, durch deren Anbringung eben jener Zustand hergestellt wird, als ob gar kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattgefunden hätte. Wir machen auf diesen Umstand deshalb besonders aufmerksam, weil er bereits missverstanden worden ist.

Ist also p das Gewicht des erhitzten Körpers, t^0 seine Temperatur, w der Wasserwerth des Calorimeters sammt Inhalt, θ_0 seine Anfangs-, θ_n seine Endtemperatur, C die Correction der Endtemperatur, so ist die specifische Wärme zu berechnen nach der Formel:

$$c = \frac{w\,[\theta_n + C - \theta_0]}{p\,[t - (\theta_n + C)]}.$$

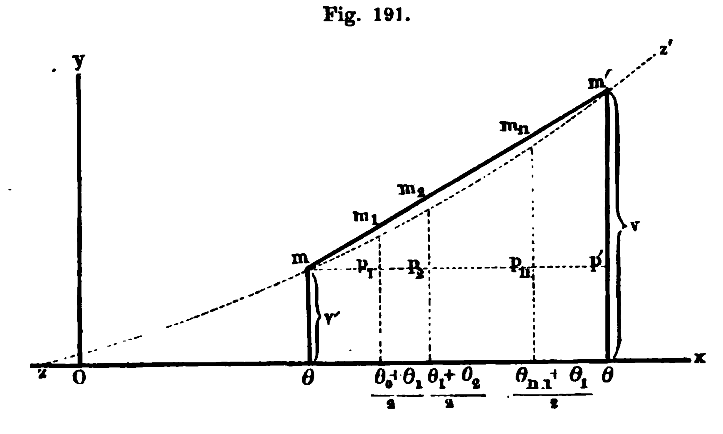
Die hier mitgetheilte Correctionsmethode lässt sich nun nicht allein für Bestimmungen der specifischen Wärme, sondern für alle Arten calorimetrischer Messungen in Anwendung bringen.

60 **Weitere Vervollkommnung der Correctionsmethode von Régnault.** Régnault hat die beschriebene Methode noch weiter vervollkommt, ohne dass sie dadurch wesentlich complicirter geworden wäre; er selbst zwar hat sie in dieser letzten Form nicht mehr publicirt. Da ich in der Lage war, dieselbe unter seiner Leitung kennen zu lernen, so habe ich sie 1866 in Pogg. Ann. Bd. CXXVIII bekannt gemacht.

Die Annahme nämlich, dass die Verluste des Calorimeters den Temperaturüberschüssen desselben proportional seien, trifft nicht genau zu und zwar nicht so sehr deshalb, weil das von Newton aufgestellte Proportionalitätsgesetz nicht genau genug giltig ist, sondern weil die verdampfende Wasseroberfläche eine Quelle weiterer Wärmeverluste ist. Man kann sich leicht überzeugen, dass ein Calorimeter bei Gleichheit seiner Temperatur mit der Umgebungstemperatur Wärme abgiebt und dass das Gleichgewicht erst eintritt, wenn die Calorimetertemperatur unter die Umgebungstemperatur gesunken ist. Da ausserdem diese Kältequelle bei höherer Temperatur in Folge rascherer Verdampfung an Einfluss zunimmt, so folgt daraus, dass überhaupt die der oben beschriebenen Correctionsrechnung zu Grunde gelegte Proportionalität zwischen Temperaturüberschuss und Verlust nicht genau zutreffen kann.

Trägt man daher auf der Abscissenaxe des Coordinatensystems, Fig. 191, die Temperaturüberschüsse des Calorimeters, als zugehörige Ordinaten die Temperaturverluste per Minute auf, so erhält man in der

Fig. 191.



Regel statt einer durch den Anfangspunkt gehenden Geraden eine schwach gekrümmte, die Abscissenaxe auf der negativen Seite durchschneidende Curve $z z'$. Die genaueste Methode bestände nun darin, durch besondere Versuche über die Erkaltung des Calorimeters bei den vorkommenden mittleren Temperaturen diese Verlustcurve zu ermitteln und aus derselben die betreffenden Verluste für die einzelnen Minuten während des

Mischungsversuches zu entnehmen, statt dieselben unter Annahme des Proportionalitätsgesetzes zu berechnen. Zu diesem Zwecke bringt man nach Beendigung des Mischversuches das gefüllte Calorimeter sammt eingetauchtem Körper auf eine Reihe von Temperaturen zwischen θ_0 und θ_n und beobachtet für jeden dabei stattfindenden Temperaturüberschuss den zugehörigen Temperaturverlust per Minute. Mit diesen Werthen construirt man die Curve Fig. 191, der man dann die Ordinaten für die Berechnung der Verluste in den einzelnen Minuten der Hauptperiode entnimmt.

Dieses Verfahren, das genaueste von allen, wurde bereits von Régnault, der stets eine Vorliebe für graphische Operationen hatte, „um zu sehen, was vorgeht", angewendet und jüngst von Berthelot (*Methodes calorimétriques, Ann. d. Chim. et de Physique XXIX, p.* 158) als neu beschrieben. Man verfährt jedoch wohl immer genau genug, wenn man nur für zwei Temperaturüberschüsse, welche den Gränzen der vorkommenden Ueberschüsse nahe stehen, die zugehörigen Verluste v und v' aufträgt und das dazwischen liegende Curvenstück mm' als geradlinig annimmt. Ferner kann man in dem sehr häufigen Falle, dass der Wasserwerth des eingetauchten Körpers nur einen kleinen Bruchtheil des ganzen Wasserwerthes ausmacht, statt v' und v aus Beobachtungen nach der Mischung auszumitteln, v aus einer Beobachtungsperiode vor und v' aus einer solchen nach der Hauptperiode ableiten, wodurch man sich die nachherige Abkühlung des Calorimeters ersparen kann. Bleibt die Umgebungstemperatur constant oder ändert sie sich nur stetig, so kann man dann offenbar auch statt der Temperaturüberschüsse die mittleren Calorimetertemperaturen θ und θ' selbst setzen. Das Verfahren ist also dann folgendes:

Man theilt die Zeit des ganzen Versuches in drei Perioden, deren erste, die Vorperiode, etwa zehn Zeitintervalle (Minuten, halbe oder drittel Minuten) vor dem Einbringen des erhitzten Körpers; die zweite, Hauptperiode, die Zeitintervalle vom Eintauchen bis zum Beginn der constanten Temperaturänderung; die dritte, Nachperiode, ungefähr zehn weitere Intervalle umfasst. Aus den Ablesungen der Vor- und Nachperiode entnimmt man die Verluste v und v' per Intervall für die Mitteltemperaturen θ und θ', welche man als Coordinaten aufträgt, $o\theta$ und $o\theta'$, θm und $\theta m'$, Fig. 191. Die mittleren Temperaturen $\frac{\theta_0 + \theta_1}{2}$, $\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$ .... der einzelnen Intervalle der Hauptperiode trägt man dann als Abscissen auf und sucht die zugehörigen Ordinaten, welche dann die Verluste v_1, v_2, v_3 .... dieser einzelnen Intervalle abgeben. Diese geben dann addirt die gesuchte Correction. Man kann aber diese Zeichnung durch eine Rechnung ersetzen. Man hat nämlich in Fig. 191 für irgend eine der Ordinaten, z. B. für jene des $n$ten Intervalles

$$m_n P_n = P_n p_n + p_n m_n = v + p_n m_n.$$

ferner gilt

$$p_n\, m_n : p_n\, m = p'\, m' : p'\, m,$$

oder nach Substitution

$$p_n\, m_n : \left[\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta\right] = (v' - v) : (\theta' - \theta),$$

woraus folgt

$$p_n\, m_n = \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left[\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta\right].$$

Mithin ist der Verlust während des n ten Intervalls der Hauptperiode $P_n\, m_n = v_n$ gegeben durch

$$v_n = v + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left[\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta\right].$$

Addirt man daher alle Einzelverluste, bildet also den Ausdruck für $v_1 + v_2 + v_3 + \ldots.$ bis v_n, wobei man also die Anzahl der Intervalle der Hauptperiode mit n bezeichnet, so erhält man die Summe der Verluste $\Sigma\, v$:

$$\Sigma\, v = n\, v + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left[\frac{\theta_0 + \theta_1}{2} + \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} + \cdots + \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - n\,\theta\right]$$

$$= n\, v + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left[\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} + \Sigma_1^{n-1}\,\theta - n\,\theta\right].$$

Dieses ist die Correction der Endtemperatur. Wir wiederholen, dass darin bedeuten:

- n die Anzahl der Intervalle der Hauptperiode,
- v den Verlust an Temperatur per Intervall der Vorperiode,
- θ die mittlere Temperatur des Calorimeters während derselben,
- v' den Verlust an Temperatur per Intervall der Nachperiode,
- θ' die mittlere Temperatur des Calorimeters während derselben,
- θ_0 und θ_n die Anfangs- und Endtemperatur der Hauptperiode,
- $\Sigma_1^{n-1}\,\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \cdots + \theta_{n-1}$ die Summe aller abgelesenen Calorimetertemperaturen der Hauptperiode mit Ausnahme der ersten und letzten.

Wie man sieht, geht die Umgebungstemperatur gar nicht in die Rechnung ein. Sollte sie sich auch während des Versuches allmälig ändern (plötzliche Aenderungen sind ohnedies zu vermeiden), so hätte dies nur eine Aenderung des Verlaufes der Verlustcurve zur Folge; dieselbe wird aber ohnedies durch allerlei Einflüsse, als Verdampfung, Wärmeerzeugung durch Rühren, Zuführen von Wärme vom Beobachter oder vom Erhitzungsapparat etc. etwas modificirt. Alle diese Einflüsse, wenn dieselben nur auch während der Vor- und Nachperiode vorhanden

sind, werden durch das Verfahren selbst berücksichtigt und deshalb eben ist diese Methode sehr zu empfehlen.

Die Correction Σv kann positiv oder negativ sein, je nachdem die Verluste oder Aufnahmen überwiegen. Es giebt dabei überhaupt vier mögliche Fälle, nämlich:

1. das Thermometer sinkt während der Vor- und während der Nachperiode, die Correction ist positiv,
2. das Thermometer steigt während der Vor- und während der Nachperiode, die Correction ist negativ,
3. das Thermometer steigt während der Vorperiode und sinkt während der Nachperiode die Correction kann positiv, negativ oder $= 0$ sein,
4. das Thermometer sinkt während der Vorperiode und steigt während der Nachperiode, die Correction kann positiv, negativ oder $= 0$ sein.

Der letzte Fall kann natürlich nur eintreten, wenn der zu untersuchende Körper nicht als erhitzter, sondern als erkälteter eingeführt wird, was seltener vorkommt. Es könnte nun scheinen, als ob sich der 3. Fall am meisten empfehlen würde, da hierbei die Correction sehr klein gemacht werden kann. Allein der Umstand, dass dabei das Thermometer einmal steigend, dann sinkend beobachtet und hieraus die Differenz $\tau' - \tau$, auf deren genaueste Ausmittelung Alles ankommt, abgeleitet werden muss, lässt mit Rücksicht auf das, was wir über den todten Gang des Thermometers §. 15, Absatz 6 mitgetheilt haben, dieses Verfahren nicht räthlich erscheinen. Der Fall 1 hat den Nachtheil, dass die Zeit der grösseren Verluste verlängert, also die Correction sehr vergrössert wird, auch wird dann das Thermometer während des Abstieges beobachtet, was weniger sicher ist, als während des Anstiegs (§. 15, Absatz 6).

Offenbar ist also der Fall 2 der günstigste. Das Calorimeter wird mit einer so niedrigen Anfangstemperatur genommen, dass es nach dem Versuche auch noch ein wenig unter der Umgebungstemperatur bleibt, so dass es stets nur steigend beobachtet wird. Die Correction fällt dann doch klein aus, da die niedere Anfangstemperatur nur kurze Zeit andauert. Nur darf man nie eine so tiefe Anfangstemperatur wählen, dass etwa der Thaupunkt erreicht wird und sich das Calorimeter mit Wasser beschlägt.

Zum Schlusse wollen wir noch ein Beispiel vorführen, wo diese günstigen Bedingungen erfüllt sind. Es ist die specifische Wärme einer Glassorte zu bestimmen. Der angewendete Erhitzungsapparat nehme von der in erbsengrosse Stücke zerschlagenen Glasmasse 56·270 g auf. Das Gewicht des messingenen Calorimeters sammt Rührer betrage 21·534 g, was mit der specifischen Wärme des Messings 0·0939 multiplicirt, den Wasserwerth 2·02 giebt. Dazu gerechnet den Wasserwerth des Thermometers 0·62, erhalten wir zusammen 2·64. Füllen wir also

dieses Calorimeter mit 197·36 g Wasser, so erhalten wir einen Gesammtwasserwerth von 200 g. Nachdem die Erhitzung im Dampf lange genug gedauert, lesen wir den Barometerstand ab. Er betrage, auf 0° reducirt, 717·82 mm, was einer Siedetemperatur $t = 98·41^0$ entspricht. Nun beginnt das Rühren und das Beobachten des Thermometers, dessen Ablesungen nebst dem Rechnungsschema folgende sind:

Uhrensignal	Ablesung		
0	9·95	$\theta = 10·00$	$v = -0·01$
10 ... $\theta_0 =$	10·05	... Anfang der Hauptperiode	
11	12·5		
12	13·5		$n = 6$, $n\theta = 60·00$
13	14·2		$nv = -0·06$
14	14·65		
15	14·70		
16 ... $\theta_n =$	14·71	Ende der Hauptperiode.	
17	14·71		
18	14·71		
19	14·71		
20	14·71		
21	14·72	$\theta' = 14·72$	$v' = -0·002$
22	14·72		$v' - v = +0·008$
23	14·72		$\theta' - \theta = 14·72 - 10·00 = 4·72$
24	14·72		$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} = \frac{10·05 + 14·71}{2} = 12·38$
25	14·72		
26	14·73		

$$\Sigma_1^{n-1}\,\theta = 12·5 + 13·5 + 14·2 + 14·65 + 14·70 = 69·55,$$

$$\Sigma v = -0·06 + \frac{0·008}{4·72}\left[12·38 + 69·55 - 60·00\right] = -0·023.$$

Die wegen der Wärmeeinflüsse der Umgebung corrigirte Endtemperatur ist daher $= 14·72 - 0·023 = 14·697$. Jetzt sind noch sowohl Anfangs- als Endtemperatur von allen sonstigen Fehlern wegen Kaliber, vorstehenden Fadens, Nullpunktscorrection etc. zu befreien. Wollte man das an allen Thermometerablesungen zuvor thun, so würde dies eine unnöthige Mühe machen, da zum Zwecke der Ausmittelung der Correction Σv die uncorrigirten Ablésungen genügen. (Hat das Thermometer eine willkürliche Scala, so rechnet man bis hierher nach den Scalentheilen desselben und verwandelt sie jetzt erst in Celsiusgrade.) Auf diese Weise wurde in unserm Beispiele unter Zuhilfenahme einer hier nicht aufgeführten Correctionstabelle erhalten:

Anfangstemperatur:	10·05,	Correction $= -0·030$,	Corrig. Anfangstemp.	$\tau = 10·02$
Endtemperatur:	14·697	„ $-0·037$	„ Endtemperatur	$\tau' = 14·66$
			Temperaturanstieg	$\Delta = 4·64$

daher die specifische Wärme des Glases

$$c = \frac{200 \times 4·64}{56·27 \times (98·41 - 14·66)} = 0·197.$$

Specielle Methoden zur Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten. Andrews' Calorifer, Erwärmung durch den Strom. 61 Die Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten kann ebenfalls nach der in den vorangegangenen Paragraphen beschriebenen Methode ausgeführt werden. Handelt es sich dabei um die mittlere specifische Wärme innerhalb solcher Temperaturintervalle, welche bis 100° und darüber hinausreichen, so taucht man die in eine Glaskugel (Platinkugel) eingeschlossene erhitzte Flüssigkeit in das Wasser des Calorimeters. Soll dagegen die specifische Wärme der Flüssigkeit im Bereiche der Zimmertemperaturen bestimmt werden, so füllt man dieselbe ins Calorimetergefäss und taucht einen erhitzten Körper bestimmter Temperatur und bekannter specifischer Wärme in dieselbe. Zu letzterm Zwecke empfehlen sich Kupferspähne, Glasscherben etc.

Viel bequemer jedoch ist eine von Th. Andrews (*Ann. d. Chem. et d. Physique* 3. *Ser. XIV pag.* 92) schon 1845 erdachte Methode mittelst eines Apparates, dem wir nach dem Vorschlage von Hirn (*Compt. rend.* 70, *pag.* 594), welcher einen ähnlichen Apparat construirt hat, den passenden Namen Calorifer beilegen wollen.

Andrews' Calorifer besteht aus einem sehr grossen Quecksilberthermometer, dessen 50 mm langes, 12 mm im Durchmesser haltendes Gefäss 300 g Quecksilber enthält und so adjustirt ist, dass bei 100° die Quecksilberkuppe an einer Marke nahe am obern Ende der Röhre steht. Dieses Instrument wird ein wenig über diesen Stand erhitzt, dann dem Calorimeter genähert und im Moment, in welchem beim Abkühlen die erwähnte Marke erreicht wird, ins Calorimeter getaucht. Offenbar hat dann der eingetauchte Körper immer dieselbe Temperatur, welche auf diese Weise viel sicherer bestimmt wird, als durch ein daneben befindliches Thermometer oder auf eine andere Weise. Der Wasserwerth des eingetauchten Körpers wird durch einen Versuch, wobei das Calorimeter mit Wasser gefüllt ist, ermittelt.

Fig. 192.

u m' v m V

Ich selbst habe dieses Verfahren im Jahre 1869 dahin modificirt, dass ich zwei Marken anbrachte, deren obere den Moment des Eintauchens, deren untere den des Wiederherausziehens angab. Fig. 192 zeigt das von mir benutzte Instrument, welches sich bei sehr zahlreichen Versuchen recht gut bewährt hat. Die Kugel V hat 44 mm Durchmesser und fasst 606 g Quecksilber. Zwischen den Marken m und m' haben 6·8 g Quecksilber Raum. Die Erweiterung v zwischen den beiden Marken gestattet, die Röhre abzukürzen, der leere Raum u am obern Ende schützt vor dem Zerspringen bei Ueberhitzung, auch dient der Knopf daselbst zum sichern Halten und Aufhängen des Apparates.

Durch die Anbringung der zweiten Marke werden mehrere Vortheile gewonnen. Einmal entfällt die Noth-

wendigkeit einer genauen Kenntniss der Temperatur, bei welcher das Quecksilber an der obern Marke steht, denn das Wärmequantum, welches der Apparat an das Calorimeter abgiebt, während sein Quecksilber von m' bis m sinkt, ist ein für allemal dasselbe. Dann wird der Versuch dadurch sehr abgekürzt, dass man nicht zu warten braucht, bis die letzten Reste von Wärme ausgetreten sind, und deshalb auch genauer, da die Wärmeeinflüsse der Umgebung geringer werden.

Endlich wird auch der Fehler durch Volumsänderungen wegen dauernder Glasausdehnung nahe compensirt. Die untere Marke ist so angebracht, dass das Quecksilber ungefähr bei 25⁰ daselbst steht. Beim Versuche erhitzt man den Apparat in einem Quecksilberbade, in welchem er ruhig schwimmt, bis der Faden etwas über die Marke m' reicht, hebt heraus, nähert sich dem Calorimeter, taucht im Momente, wo die Marke m' erreicht wird, unter, setzt das Rühren, das vorher schon begonnen, fleissig fort, und hebt nach wenigen Minuten, in dem Momente, wo die untere Marke m erreicht wird, rasch wieder heraus. Im Momente des Eintauchens wird aus der im §. 9, S. 40, besprochenen Ursache der Quecksilberfaden weit emporgeschleudert, was aber keinen Nachtheil bringt.

Im Uebrigen verfährt man, wie früher beschrieben wurde, indem man mittelst Vor- und Nachperiode die Correctionen ausmittelt. Das übergeführte Wärmequantum ist durch Versuche mit Wasser empirisch ein für allemal auszumitteln.

Da Bestimmungen der specifischen Wärme von Flüssigkeiten häufig erfordert werden und das angegebene Verfahren wohl das bequemste und schnellste ist, so lohnt es sich wohl auch, über die erreichbare Genauigkeit einige Betrachtungen anzustellen, wobei die eben angeführten Dimensionen zu Grunde gelegt werden sollen.

1. Der Wasserwerth von 606 g Quecksilber beträgt 20 g Wasser. Bei einem Temperaturabstieg von 100 bis 25 werden also ungefähr 1500 Calorien abgegeben, welche in einem Calorimeter, welches 300 cbcm Wasser enthält, ungefähr 5⁰ Temperaturanstieg geben. Lässt sich dieser auf $\frac{1}{100}$ Grad genau bestimmen, so ist die Messung auf $\frac{1}{500} = 0{\cdot}002$ ihres Werthes genau.

   Eine grössere Genauigkeit ist überhaupt nicht zu erreichen, da das Thermometer nicht mehr zu leisten vermag. Es handelt sich also darum, ob die übrigen Fehler nicht diesen Betrag erheblich übersteigen.

2. Die Beobachtung an den Marken lässt sich etwa auf 1 mm genau erhalten. Da die Röhre leicht so eng gemacht werden kann, dass 1 Grad 10 mm Länge entspricht, so ist die Temperatur auf $\frac{1}{10}$ Grad, also der ganze 75 Grade betragende Temperaturabstieg auf $\frac{1}{750} = 0{\cdot}0013$ seines Werthes genau.

3. Das über m emporgestiegene Quecksilber hat beim Zurückfliessen eine von Fall zu Fall etwas verschiedene Temperatur. Angenommen, diese Verschiedenheit betrage sieben ganze Grade,

so würde dies, da der Wasserwerth dieses Quecksilbers 0·22 g ausmacht, einer Wärmemenge von 1·54 Calorien entsprechen, also die ganze übertragene Wärmemenge, sowie das schliessliche Resultat um 0·001 alteriren.

4. Der Glasstiel wird verschieden weit ins Calorimeter eingetaucht. Da nur die Kugel und nicht der Stiel ins Quecksilberbad getaucht wird, so weicht seine Temperatur nicht viel von der Umgebungstemperatur ab. Angenommen, diese Abweichung betrage von einem Falle zum andern ebenfalls sieben ganze Grade, so beträgt dies, da der Wasserwerth des 7 mm dicken Stieles von 1 cm Höhe sich zu 0·2 berechnet, 1·4 Wärmeeinheiten. Da man leicht die eingetauchte Länge bis auf 1 cm genau einhalten kann, so beträgt also auch dieser Fehler nur 0·001 des Schlussresultates.
5. Das Quecksilber der Kugel hat während des Versuches nicht überall dieselbe Temperatur. Soll trotzdem die abgegebene Wärmemenge bei gleicher Volumverminderung immer die gleiche sein, so muss sowohl Ausdehnungscoëfficient als specifische Wärme des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen constant sein. Dies ist nun zwar nicht genau, aber nahe genug der Fall. Ausserdem darf angenommen werden, dass die am Ende vorhandene ungleiche Vertheilung der Temperatur in den verschiedenen Versuchen in derselben Weise auftritt und daher dadurch eliminirt werden kann, dass man die Constante des Instruments empirisch durch Versuche mit Wasser ausmittelt. Auch die Wärmeverluste während des Ueberführens ins Calorimeter werden auf diese Weise eliminirt.

Hirn hat ein ähnliches Instrument unabhängig erfunden (*Compt. rend. T.* 70, *p.* 592); dasselbe besteht aus einem Blechcylinder und ist mit Wasser statt mit Quecksilber gefüllt, dem zur Vermeidung des Hängenbleibens in der eingesetzten Capillarröhre etwas Weingeist oder Seife zugesetzt wurde.

Eine andere, unter Umständen empfehlenswerthe Methode beruht auf der Erwärmung durch den elektrischen Strom. Nach einem von Joule aufgestellten Gesetze sind die in einem Leitungsdrahte durch ein und denselben galvanischen Strom ermittelten Wärmemengen proportional dem Leitungswiderstande.

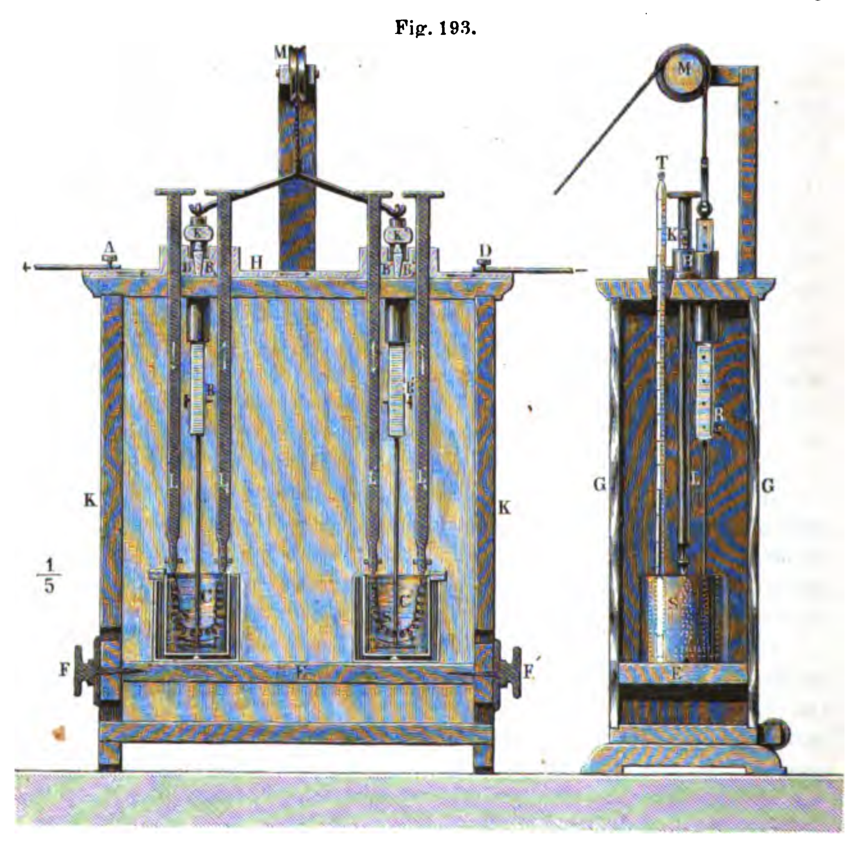
Taucht man also in zwei gleiche Calorimeter, die mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt sind, je eine Drahtspirale von gleichem Leitungswiderstande und lässt einen Strom hinter einander durch beide Spiralen hindurchgehen, so werden den beiden Flüssigkeiten gleiche Wärmemengen zugeführt. Ihre Temperaturerhöhungen sind dann verkehrt proportional ihren Wasserwerthen, aus denen dann nach Abzug der Wasserwerthe des Gefässes und Thermometers durch Division mit der Masse die relativen specifischen Wärmen erhalten werden.

Ist dann eine der beiden Flüssigkeiten Wasser, so erhält man sofort die specifische Wärme der andern.

Einen zu dieser Methode dienlichen Apparat habe ich (Wien. Akad. Berichte, Bd. LIX, 1869) beschrieben. Derselbe ist in Fig. 193 in zwei Verticaldurchschnitten abgebildet.

Innerhalb eines Kästchens mit hölzernen Wänden KK zur Seite und gläsernen Wänden $G\,G$ vorne und rückwärts, welche letztere sich emporziehen lassen, ist das Brettchen E mittelst der Knöpfe F und F' höher und tiefer zu stellen. Auf dieser beweglichen Unterlage stehen die beiden Calorimeter C und C', das eine gefüllt mit einer gewogenen Menge Wasser, das andere ebenso mit der zu untersuchenden Flüssig-

Fig. 193.



keit. B, B_1, B' und B'_1 sind Messingkörper, die mit dem Leitungsdraht H und durch die Metallconus k und k', welche als „Contactstöpsel" fungiren, eine ununterbrochene Leitung herstellen, welche bei A und D in den Stromkreis einer Batterie von vier bis acht Bunsen'schen Elementen eingeschaltet wird. L, L_1, L' und L'_1 sind dicke

Messingdrähte, welche durch die genannten Messingkörper hindurchgehen und wovon je zwei an den unteren Enden durch eine Spirale S und S' dünnen Platindrahtes verbunden sind, wie die Figur näher zeigt. Nimmt man die Contactstöpsel k und k' heraus, so muss der bei A eintretende Strom den Weg über $B\ L\ S\ L_1\ B_1\ H\ B'\ L'\ S'\ L'_1\ B'_1$ nach D nehmen, da jeder andere Weg durch Isolirung verschlossen ist. R und R' sind zwei Rührer, welche gleichzeitig durch eine über die Rolle M gelegte Schnur in Bewegung gesetzt werden. Endlich sind noch zwei gleiche feine Thermometer T vorhanden. Der Versuch wird in folgender Weise durchgeführt:

Das Brettchen E wird gesenkt, die Calorimeter entfernt, die beiden Spiralen durch kurze Stromschliessung erwärmt und dadurch getrocknet. Die gefüllten Calorimeter werden aufgestellt, das Brettchen gehoben, bis die Spiralen ganz eintauchen, die Rührer in Gang gesetzt. Durch vorübergehendes einseitiges Oeffnen von k oder k' wird dann die Anfangstemperatur gleich gemacht.

Es wird nun in einer Vorperiode der Gang der Thermometer beobachtet, dann werden mit Beginn einer Minute beide Stöpsel gleichzeitig ausgezogen und unter fortwährendem Rühren die Erwärmung um ungefähr 5 Grade fortgesetzt. Hierauf folgt gleichzeitiges Einsetzen der Stöpsel und weiteres Beobachten der Thermometer durch eine Anzahl Minuten. Die Correctionen der Endtemperaturen werden nach den oben entwickelten Grundsätzen ermittelt. Jedoch ist hier auch der Rumford'sche Kunstgriff anwendbar, da die Erwärmung proportional der Zeit erfolgt. Wichtig ist die Gleichheit der Spiralenwiderstände. Man prüft sie durch einen Versuch, bei welchem beide Calorimeter mit derselben Flüssigkeit gefüllt sind und durch einen zweiten Versuch mit vertauschten Calorimetern, wodurch man auch kleine Ungleichheiten der Thermometer eliminiren kann.

Der mitgetheilten Methode könnte der Einwurf gemacht werden, dass bei sehr verschiedener specif. Wärme der beiden Flüssigkeiten die mittleren Temperaturen, denen die Spiralen während des Stromdurchgangs ausgesetzt sind, erheblich von einander abweichen und deshalb auch die Leitungswiderstände verschieden gross werden. Diese Fehlerquelle lässt sich jedoch durch den einfachen Kunstgriff eliminiren, dass man von der Flüssigkeit mit der kleineren specifischen Wärme eine um so viel grössere Masse anwendet, dass die Wasserwerthe in beiden Calorimetern gleich gross werden.

Die Methode setzt ferner voraus, dass die Flüssigkeiten nicht leitend oder doch die Nebenschliessung durch dieselben von verschwindend kleinem Einflusse sei. Es ist dies bei Wasser noch genügend der Fall, dagegen nicht mehr bei Salzlösungen und Säuren. So lange es also nicht gelingt, einen passenden isolirenden Ueberzug über den Draht der Spiralen ausfindig zu machen, bleibt diese Methode in ihrer Anwendung auf nicht leitende Flüssigkeiten beschränkt. Jamin hat in der Weise

verfahren, dass er den Widerstandsdraht ausserhalb in isolirten Windungen um das Calorimeter legte. Auf diese Weise geht jedoch leicht Wärme verloren.

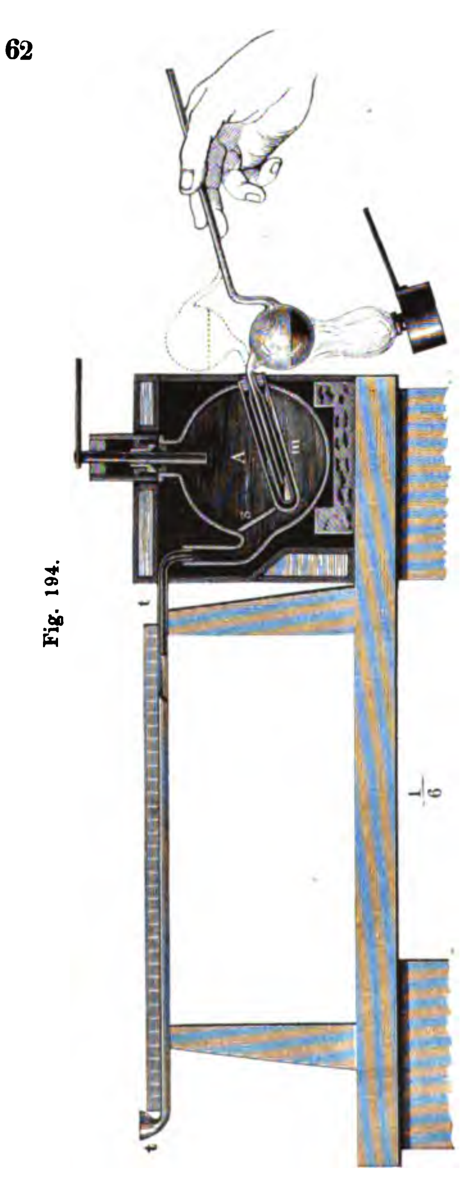


Fig. 194.

62 **Das Quecksilbercalorimeter von Favre und Silbermann.** Dieses Instrument beruht gewissermaassen auf der Umkehrung des dem Calorifer von Andrews zu Grunde liegenden Princips. Bei diesem wird die vom heissen Quecksilber abgegebene Wärme aus der Volumabnahme desselben ermittelt. Beim Quecksilbercalorimeter wird die vom kalten Quecksilber aufgenommene Wärmemenge aus dessen Volumzunahme ermittelt. Andererseits hat das Quecksilbercalorimeter auch Aehnlichkeit mit Bunsen's Eiscalorimeter, nur dass an die Stelle der Volumänderung durch Schmelzen die Volumänderung durch Ausdehnung tritt.

Figur 194 zeigt das besprochene Instrument im Verticaldurchschnitt. Der ungefähr 1 l haltende mit Quecksilber gefüllte Glasballon *A* hat drei Oeffnungen; in die eine derselben ist ein unten geschlossenes Rohr *m* von dünnem Eisen- oder Platinblech eingesetzt. Ein Glasstäbchen *s* hindert, dass die Röhre *m* durch das Quecksilber im Gefässe *A* gehoben wird. In die zweite Oeffnung ist ein dem grössten Theile seiner Länge nach horizontal laufendes Thermometerrohr *t* eingesetzt; der Stand der Quecksilbersäule in diesem Rohre wird auf einer in Millimeter getheilten Scala abgelesen. Durch die dritte Oeffnung ragt von oben her ein Stahlstempel in das Quecksilber

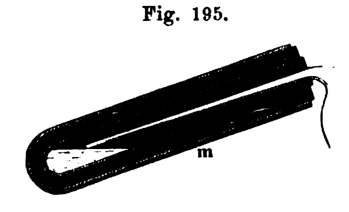
des Gefässes A herab, welcher an seinem obern Ende mit Schraubenwindungen versehen ist, so dass man ihn durch Drehen dieser Schraube nach Belieben tiefer in das Gefäss A hineinschieben oder ihn mehr herausziehen kann, wodurch man den Stand der Quecksilbersäule im Thermometerrohre t so reguliren kann, dass dieselbe beim Beginne des Versuches genau auf dem Nullpunkte der Scala steht.

Der Ballon A, auf einem Stück Kork stehend, befindet sich in einem mit schlechten Wärmeleitern auszufüllenden Raum, welcher zur Abhaltung äusserer Wärmeeinflüsse theilweise mit einer Wasserschicht umgeben ist.

In dem Metallrohr m befindet sich, wie Fig. 195 deutlicher zeigt, ein ganz dünnwandiges Glasrohr, welches mittelst eines Korkes im Halse von m festgehalten wird. Das Rohr m enthält etwas Quecksilber, so dass das unten geschlossene Ende des Glasrohres, welches wir die Mischungskammer nennen wollen, mit Quecksilber umgeben ist, und die in der Mischungskammer entwickelte Wärme leicht zum Quecksilber übergeht, welches das Rohr m umgiebt.

Die Graduirung dieses Instrumentes wurde nun nach einem Princip ausgeführt, durch welches jede Correction in Beziehung auf die Masse und die specifische Wärme der Substanzen, welche das Calorimeter bilden, unnöthig ist; es wurde nämlich ermittelt, um wie viel Theilstriche der Scala die Quecksilbersäule im Rohre t voranschreitet, wenn dem Quecksilber der Kugel A 1 Wärmeeinheit zugeführt wird.

Fig. 195.



Diese Bestimmung wurde nun in folgender allerdings nicht sehr genauen Weise ausgeführt: in der Kugel einer eigenthümlich geformten Pipette wurde mittelst einer Weingeistlampe eine bestimmte Quantität Wasser ins Kochen gebracht und dann dieses kochende Wasser durch Umkehren der Pipette in die Mischungskammer ausgeleert. War vorher die Quecksilbersäule in t auf den Nullpunkt eingestellt worden, so wird sie nun um eine bestimmte Anzahl von Graden vorrücken. Sobald sie stationär geworden ist, wird mit einem empfindlichen Thermometer die Temperatur des Wassers in der Mischungskammer gemessen, woraus sich dann ergiebt, um wie viel Grade die Temperatur dieses Wassers (dessen Menge genau ermittelt werden muss) vom Siedepunkte an erkaltete, wie viel Wärmeeinheiten also an das Quecksilber abgegeben wurden. Bei einem derartigen Versuche wurden 6·23 g kochenden Wassers (der Siedepunkt war gerade 99·8^0) in das Mischungsgefäss ausgeleert. Während es bis auf 28^0, also um $99{\cdot}8 - 28 = 71{\cdot}8^0$ erkaltete, war die Quecksilbersäule in t vom Nullpunkte der Theilung um 137 mm vorgeschritten und war in dieser Stellung für einige Zeit stationär geworden, um alsdann zurückzugehen. Das Wasser hatte also abgegeben

$$71{\cdot}8 \,.\, 6{\cdot}23 = 447 \text{ Wärmeeinheiten,}$$

und diese 447 Wärmeeinheiten machen die Quecksilbersäule in t um 137 mm vorangehen. Einer Wärmeeinheit, welche dem Quecksilber in A zugeführt wird, entsprechen also $\frac{137}{447} = 0{\cdot}306$ mm der am Rohre t angebrachten Scala.

Das Quecksilbercalorimeter wurde von Favre und Silbermann nicht so sehr zu Bestimmungen der specifischen Wärme als zu anderen calorimetrischen Messungen verwendet, auf welche wir später zu sprechen kommen werden.

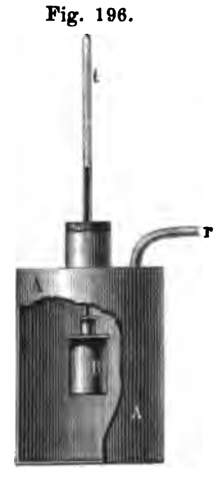
Statt des kostspieligen und wegen seines Gewichtes unbequemen Quecksilbers ist auch Alkohol zur Füllung dieses Instrumentes benutzt worden.

Bezüglich der Genauigkeit der mit dem Quecksilbercalorimeter zu erhaltenden Resultate sind in letzterer Zeit, insbesondere von Thomsen, Zweifel erhoben worden. Jedenfalls erfordert dasselbe eine sehr umsichtige und erfahrene Behandlung.

63 **Bestimmung der specifischen Wärme nach der Erkaltungsmethode.** Wenn ein erwärmter Körper in einen Raum gebracht wird, in dem er nur durch Wärmestrahlung erkalten kann, so wird er unter übrigens gleichen Umständen um so langsamer erkalten, je grösser seine specifische Wärme ist. Darauf gründete zuerst Mayer ein Verfahren, um die specifische Wärme der Körper zu ermitteln; später haben Dulong und Petit nach dieser Methode die specifische Wärme einer Reihe von Körpern mit grosser Sorgfalt bestimmt.

Der Apparat, den sie anwandten, hatte ungefähr die Fig. 196 dargestellte Einrichtung. Er besteht aus einem metallenen Behälter A, dessen innere Wände mit Russ geschwärzt sind und welcher luftleer gemacht werden kann. In der Mitte dieses Raumes befindet sich ein kleines aus dünnem Silberblech verfertigtes Büchschen B, welches die zum Versuch bestimmte Substanz enthält. Wenn dieser Körper ein fester ist, so wird er gepulvert und das Pulver fest in das silberne Gefäss hineingedrückt. In der Mitte von B befindet sich das Gefäss eines Thermometers, welches ringsum von der die Büchse füllenden Substanz umgeben ist. Das Rohr dieses Thermometers kann luftdicht in den Deckel des Gefässes A eingesetzt werden. Das Rohr r dient zum Evacuiren.

Fig. 196.



Das Silbergefäss wird nun mit der darin enthaltenen Substanz auf 15⁰ bis 20⁰ C. erwärmt und in das Gefäss A hineingebracht, welches

selbst in ein Wasserbad von constanter Temperatur eingetaucht ist. Nun wird das Gefäss A luftleer gemacht, und man beobachtet, wie viel Zeit nöthig ist, damit das Thermometer von einer Temperatur, welche die Temperatur des Wasserbades um 10° übersteigt, um 5° fällt.

Wenn nun die silberne Hülle in gleichen Zeiten gleich viel Wärme ausstrahlt, so ist offenbar der Wärmeverlust, welchen die ganze Masse während der Temperaturerniedrigung von 5° C. erleidet, der Zeit proportional, welche zu dieser Erkaltung nöthig ist.

Gesetzt nun, für irgend eine Substanz sei diese Zeit gleich z, für eine andere sei sie z', so verhalten sich offenbar die während einer Temperaturerniedrigung von 5° C. abgegebenen Wärmemengen wie z zu z'; wenn aber m und m' die Gewichte, c und c' die Wärmecapacitäten der beiden Körper bezeichnen, so sind die Wärmemengen, welche sie während einer Temperaturerniedrigung von 5° C. abgeben, $5\,m\,c$ und $5\,m'\,c'$, man hat also

$$\frac{m\,c}{m'\,c'} = \frac{z}{z'},$$

und danach lässt sich das Verhältniss der Wärmecapacitäten c und c' berechnen; doch muss man, wenn die Rechnung genaue Resultate geben soll, auch noch die von der Silberhülle selbst und dem Thermometer abgegebene Wärme in Rechnung bringen.

Régnault hat gezeigt, dass diese Methode keine ganz zuverlässigen Resultate geben kann, weil sie Vieles voraussetzt, was nicht bewiesen ist; sie setzt nämlich voraus, dass das Erkalten durch alle Partien der Substanz gleichmässig vor sich geht und dass alle Substanzen ihre Wärme mit gleicher Leichtigkeit an der Silberhülle abgeben.

Am ehesten sind diese Voraussetzungen bei Flüssigkeiten erfüllt und für diese ist demnach die Methode anwendbar.

Die folgende kleine Tabelle enthält die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten, welche Régnault nach der Erkaltungsmethode bestimmt hat:

Terpentinöl	0·423
Alkohol, specifisches Gewicht 0·807 . .	0·602
„ „ „ 0·833 . .	0·665
„ „ „ 0·902 . .	0·843
„ „ „ 0·932 . .	0·968
Benzol	0·386
Schwefelkohlenstoff	0·218
Aether	0·521

Hirn (*Ann. de chim. et d. phys. ser. IV, T. X*) hat ebenfalls nach der Erkaltungsmethode die specifische Wärme von Flüssigkeiten und zwar bis zu Temperaturen über ihrem Siedepunkt untersucht. Die Flüssigkeiten waren dabei in ein grosses kupfernes Gefäss eingeschlossen und in Communication mit einer drückenden Quecksilbersäule. Durch

eine Stopfbüchse ging die Axe einer Rührvorrichtung. Die Temperaturen wurden aus der Ausdehnung der Flüssigkeiten abgeleitet. Näheres über diese Versuche können wir hier nicht mittheilen und verweisen deshalb auf die ausgezeichnete Originalabhandlung oder auf Wüllner's Referat in den „Fortschritten der Physik" 1867, S. 380.

64 **Abhängigkeit der specifischen Wärme von Temperatur und Aggregatzustand.** Als erstes wichtiges Resultat ergab sich, dass die specifische Wärme der festen und der flüssigen Körper nicht genau constant ist, sondern sich meistens mit der Temperatur mehr oder weniger erhöht, so dass also zu einer doppelten, dreifachen, n fachen Temperatursteigerung etwas mehr als die doppelte, dreifache, n fache Wärmemenge erforderlich ist.

Da insbesondere das Wasser zur Füllung des Calorimeters benutzt wird, so ist die Frage nach der Veränderlichkeit seiner specifischen Wärme von besonderer Wichtigkeit. Leider ist dieselbe, trotz mehrfacher Untersuchung von Seiten verschiedener Physiker, wie Régnault, Neumann, Pfaundler und Platter, Hirn, Jamin und Amaury, Wüllner (nach Versuchen von v. Münchhausen), noch immer nicht zu einem befriedigenden Abschluss gelangt, was in den eigenthümlichen Schwierigkeiten dieser Messungen seinen Grund haben mag.

Eine während der Correctur dieses Bogens zum vorläufigen Abschluss gelangte Versuchsreihe, welche Dr. Baumgartner in meinem Laboratorium in der Weise ausführte, dass er Wasser von nahe 10⁰ mit siedendem in solchem Verhältnisse mischte, dass daraus solches von nahe 20⁰ hervorging, stimmt auffallend genau mit den von Wüllner mitgetheilten Werthen überein.

Wir geben hier zunächst eine Zusammenstellung der gefundenen Resultate, welche theils durch Mischungsversuche von warmem mit kaltem Wasser, theils durch Eintauchen erhitzter Körper, theils durch die Methode mittelst des elektrischen Stromes erhalten worden sind. Nach §. 55 ist die mittlere specifische Wärme der Flüssigkeiten zwischen 0 und t Grad, welche wir mit c_{0-t} bezeichnen wollen, ausdrückbar durch die Formel

$$c_{0-t} = A + Bt + Ct^2,$$

dann ist die wahre specifische Wärme bei t^0, wofür wir c_t gebrauchen, gegeben durch

$$c_t = A + 2\,Bt + 3\,Ct^2.$$

Nimmt man die wahre specifische Wärme bei 0^0 gleich Eins, so ist hier $A = 1$ zu setzen. Die aus den Versuchen abgeleiteten empirischen Gleichungen lauten nun:

Mittlere specifische Wärme

Nach:

Régnault (*Mem. de l'Acadm. T. XXI.*)	$c_{0-t} = 1 + 0{\cdot}00002\,t + 0{\cdot}0000003\,t^2$
Jamin und Amaury (*C. R. LXX p.* 661)	$c_{0-t} = 1 + 0{\cdot}00055\,t + 0{\cdot}0000004\,t^2$
Régnault's Versuchen von Bosscha berechnet (Pogg. Ann. Jubelbl.)	$c_{0-t} = 1 + 0{\cdot}00011\,t$
v. Münchhausen's Versuchen von Wüllner berechnet (Wiedem. Ann. I. 592)	$c_{0-t} = 1 + 0{\cdot}000151\,t$
Baumgartner's Versuchen von Pfaundler berechnet	$c_{0-t} = 1 + 0{\cdot}0001515\,t.$

Wahre specifische Wärme

Nach:

Régnault (*Mém. de l'Acadm.*) *T. XXI*	$c_t = 1 + 0{\cdot}00004\,t + 0{\cdot}0000009\,t^2$
Jamin und Amaury (*C. R. LXX p.* 661)	$c_t = 1 + 0{\cdot}00110\,t + 0{\cdot}0000012\,t^2$
Régnault's Versuchen von Bosscha berechnet (Pogg. Ann. Jubelbd.)	$c_t = 1 + 0{\cdot}00022\,t$
v. Münchhausen's Versuchen von Wüllner berechnet	$c_t = 1 + 0{\cdot}000302\,t$
Baumgartner's Versuchen von Pfaundler berechnet	$c_t = 1 + 0{\cdot}0003030\,t.$

Aus diesen Formeln berechnet sich nachfolgende Tabelle:

Mittlere specifische Wärme				
zwischen 0° und	Régnault	Jamin und Amaury	Bosscha	Wüllner
20	1·0002	1·0112	1·0022	1·0030
40	1·0013	1·0226	1·0044	1·0060
60	1·0023	1·0344	1·0066	1·0090
80	1·0035	1·0466	1·0088	1·0120
100	1·0050	1·0590	1·0110	1·0151
⋮	⋮			
150	1·0097			
⋮	⋮			
200	1·0160			

Wahre specifische Wärme				
zwischen 0° und	Régnault	Jamin und Amaury	Bosscha	Wüllner
20	1·0012	1·0235	1·0044	1·0060
40	1·0030	1·0459	1·0088	1·0121
60	1·0056	1·0703	1·0132	1·0181
80	1·0089	1·0957	1·0176	1·0241
100	1·0130	1·1220	1·0220	1·0302
⋮	⋮			
150	1·0262			
⋮	⋮			
200	1·0440			

Nach Hirn (C. R. LXX 592, 831) wächst die specifische Wärme des Wassers ebenfalls stetig, jedoch rascher als nach Régnault's Gleichung, sie beträgt z. B. bei 15° schon 1·06. Nach meinen und Platter's letzten, die früher erhaltenen Zahlen berichtigenden Versuchen, welche sich aber nur bis 13° erstrecken, wächst die specifische Wärme ebenfalls rascher als nach Régnault und zeigt überdies in der Nähe von 4° Unregelmässigkeiten. Eine Formel wurde weder aus Hirn's, noch aus meinen und Platter's Versuchen abgeleitet.

Die Gleichung von Jamin und Amaury giebt Werthe für die Zunahme der specifischen Wärme bis 100°, welche die Régnault's um

das Zehnfache, die Wüllner's um das Vierfache übertreffen, wir werden sie daher nicht als wahrscheinlich ansehen dürfen. Bosscha's neue Berechnung beruht auf der nicht richtigen Annahme, dass die Thermometerangaben Régnault's erst auf die Angaben des Luftthermometers zu reduciren seien. Gegen die Berechnungsweise der v. Münchhausen'schen Versuche hätten wir zwar ein Bedenken. Da jedoch die resultirende Formel mit der von uns aus Baumgartner's Versuchen abgeleiteten so gut übereinstimmt, so sind wir geneigt, dieselbe den anderen vorzuziehen. Demnach wäre die mittlere Calorie = 1·015 wahren Calorien. (Siehe §. 55.)

Für andere Flüssigkeiten als Wasser liegen ebenfalls ähnliche Bestimmungen vor. So z. B. fand Régnault die mittleren specifischen Wärmen:

für Alkohol $c_{0-t} = 0·54754 + 0·0011218\,t + 0·000002206\,t^2$
„ Terpentinöl $c_{0-t} = 0·41058 + 0·0006193\,t - 0·000001327\,t^2$
„ Schwefelkohlenstoff $c_{0-t} = 0·23523 + 0·0000815\,t$
„ Aether $c_{0-t} = 0·52901 + 0·0002958\,t$
„ Chloroform $c_{0-t} = 0·23235 + 0·0000507\,t$

Hirn berechnete aus seinen bis zu 160° reichenden Versuchen Gleichungen mit vier Constanten von der Form

$$c_t = a + bt - ct^2 + dt^3,$$

worin also die Buchstaben eine andere Bedeutung haben als auf S. 318, da $a = A$, $b = 2B$, $c = 2C$ ist.

Er fand z. B. für

	$a =$	$b =$
Alkohol	0·42291912	0·0054814903
Terpentinöl	0·40048004	0·0018778037
Schwefelkohlenstoff	0·22957866	0·0003323474
Aether	0·56395996	0·0015979463

	$c =$	$d =$
Alkohol	0·00003966255	0·00000020246464
Terpentinöl	0·00000482546	0·00000000858917
Schwefelkohlenstoff	0·00000021518	0·00000000102734
Aether	0·00000804013	0·00000007251660

Die daraus berechneten Werthe differiren erheblich von den Régnault'schen.

Die mittlere specifische Wärme des Quecksilbers beträgt nach Dulong und Petit

zwischen 0° und 100° 0·0330
„ 0° „ 300° 0·0350

A. Winkelmann (Pogg. Ann. 159) dagegen fand die wahre specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur abnehmend und gab dafür die Formel

$$c_t = 0·03336 - 0·0000069\,t.$$

O. Pettersson und E. Hedelius (Wiedem. Beibl. II, 398) bestreiten diese Aenderung und geben für die specifische Wärme des Queck-

silbers zwischen 0° und 5° den Werth 0·033266. Für die mittlere specifische Wärme des Monohydrats der Schwefelsäure, SH_2O_4, erhielt ich

zwischen	15°	und	98°	0·3405
„	15°	„	128°	0·3539
„	15°	„	158°	0·3603.

Weniger veränderlich ist in der Regel die specifische Wärme der festen Körper, doch finden sich auch unter diesen solche, bei denen die Zunahme derselben mit der Temperatur verhältnissmässig gross ist. Am auffallendsten verhält sich in dieser Beziehung der Kohlenstoff, insbesondere als Diamant. H. F. Weber fand mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters die mittlere specifische Wärme des Diamants

$$c_{o-t} = 0{\cdot}0947 + 0{\cdot}000497\,t. - 0{\cdot}00000012\,t^2,$$

woraus sich die wahre specifische Wärme:

$$c_t = 0{\cdot}0947 + 0{\cdot}000994\,t - 0{\cdot}00000036\,t^2 \text{ ergiebt.}$$

Demnach beträgt

die mittlere specifische Wärme		die wahre specifische Wärme	
—		bei 0°	0·0947
zwischen 0° und 50°	0·1159	„ 50°	0·1435
„ 0° „ 100°	0·1432	„ 100°	0·1905
„ 0° „ 200°	0·1883	„ 200°	0·2791.

Bei 200° ist also die wahre specifische Wärme fast drei Mal so gross als bei 0°. Beim Kohlenstoff hat übrigens auch die Dichtigkeit grossen Einfluss, daher die verschiedenen Modificationen desselben ganz verschiedene specifische Wärme besitzen. Régnault fand zwischen 0° und 100° für

Holzkohle	0·241
Gaskohle	0·204
Graphit	0·197
Diamant	0·147

Die Zunahme der specifischen Wärme bei einigen anderen Substanzen, insbesondere Metallen, zeigt die nebenstehende Tabelle von Dulong und Petit.

Nach Pouillet's Versuchen ist die mittlere specifische Wärme des Platins zwischen

0° und 100° . .	0·03350	0° und 700 . .	0·03602
0° „ 300 . .	0·03434	0° „ 1000 . .	0·03728
0° „ 500 . .	0·03518	0° „ 1200 . .	0·03818.

Nach Bède ist die mittlere specifische Wärme des Eisens

zwischen	15°	und	100°	0·11230
„	16°	„	142	0·11533
„	20°	„	247	0·12331

Mittlere Capacität nach Dulong und Petit		
Substanz	Zwischen 0° und 100°	Zwischen 0° und 300°
Eisen	0·1098	0·1218
Quecksilber	0·0330	0·0350
Zink	0·0927	0·1015
Antimon	0·0507	0·0549
Silber	0·0557	0·0611
Kupfer	0·0949	0·1013
Platin	0·0335	0·0355
Glas	0·177	0·190

Nach Byström sind die mittleren specifischen Wärmen für Eisen, Silber und Platin folgende:

Temperatur	Reines Eisen	Silber	Platin
0	0·111641	0·05698	0·032386
50	0·112369	0·05715	0·032480
100	0·113795	0·05749	0·032668
150	0·115949	0·05800	0·032950
200	0·118621	0·05868	0·033326
250	0·122411	0·05953	0·033796
300	0·126719	0·06055	0·034750

Nach Pettersson und Hedelius ist die specifische Wärme des Schmiedeeisens zwischen 4° und 27° = 0·10808, was mit Bède's Werth (0·1077) gut, mit jenem Byström's (0·11164) weniger gut übereinstimmt.

Die specifische Wärme desselben Stoffes ändert sich bedeutend, wenn derselbe aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht und zwar ist sie für den flüssigen Zustand grösser als für den festen. So ist z. B. die specifische Wärme des Eises zwischen — 20° und 0° nur gleich 0·502.

Die folgende Tabelle enthält einige weitere Data, welche die eben ausgesprochene Behauptung bestätigen.

Substanz	Starr		Tropfbarflüssig	
	Temperatur-intervall	Specif. Wärme	Temperatur-intervall	Specif. Wärme
Blei	0^0 bis 100^0 C.	0·0314	350^0 bis 450^0 C.	0·0402
Brom	—78 „ —20	0·08432	10 „ 48	0·1109
Jod	0 „ 100	0·05412	—	0·10822
Quecksilber	—78 „ —40	0·0319	0 „ 100	0·0333
Schwefel	0 „ 100	0·2026	120 „ 150	0·234
Wismuth	0 „ 100	0·03084	280 „ 380	0·0363
Zinn	0 „ 100	0·0562	250 „ 350	0·0637
Phosphor	10 „ 30	0·1887	50 „ 100	0·2120
Eis oder Wasser . . .	unter 0	0·502	0 „ 20	1·0000
Krystall. Chlorcalcium	unter 0	0·345	33 „ 80	0·555
Salpetersaures Natron	0 bis 100	0·27821	330 „ 430	0·413
Salpetersaures Kali . .	0 „ 100	0·23875	350 „ 435	0·3319

65 **Calorimetrische Messung hoher Temperaturen.** Ist t die Temperatur eines erhitzten Körpers vom Gewicht p, w der Wasserwerth eines Calorimeters sammt Füllung, τ die Anfangs- und τ' die (corrigirte) Endtemperatur nach dem Eintauchen des erhitzten Körpers, endlich c die mittlere specifische Wärme des letztern zwischen τ' und t, so gilt nach §. 58

$$p c (t - \tau') = w (\tau' - \tau),$$

woraus

$$t = \frac{w (\tau' - \tau)}{p c} + \tau'$$

folgt.

Ist also c bekannt und w, τ', τ und p gemessen, so lässt sich t daraus berechnen. Diese calorimetrische Methode der Temperaturbestimmung eignet sich insbesondere für Temperaturen solcher Höhe, wo die gewöhnlichen Thermometer, ja selbst das Luftthermometer, nicht mehr anwendbar sind. Als Erhitzungskörper wählt man meistens eine Kugel aus Schmiedeeisen oder aus Platin. Die mittlere specifische Wärme dieser Materialien ist im vorigen Paragraphen angegeben. Neuere Bestimmungen derselben sind von Weinhold (Programm der Chemnitzer Gewerbeschule 1873) mitgetheilt.

Obige Gleichung können wir auch so schreiben:

$$t c = \frac{w (\tau' - \tau)}{p} + \tau' c,$$

tc und $\tau' c$ sind die Wärmemengen, welche 1 g des angewandten Metalls braucht, um von 0 auf t und auf τ' erhitzt zu werden. Man kann sich nun diese Werthe in eine Tabelle bringen, so dass man zu jeder Temperatur die zugehörige Wärmemenge ablesen kann. Man rechnet dann aus den Versuchsdaten zuerst $\frac{w\,(\tau' - \tau)}{p}$ aus, addirt dazu das aus der Tabelle zu τ' entnommene $\tau' c$ und sucht dann rückwärts aus dem so gefundenen Producte tc aus der Tabelle den Werth von t. Für Schmiedeeisen ist diese Tabelle nach Weinhold folgende:

Temperatur	Wärmemenge	Temperatur	Wärmemenge
5	0·53	50	5·38
10	1·06	100	10·94
15	1·60	150	16·70
20	2·13	200	22·67
25	2·67	250	28·87

Temperatur	Wärmemenge	Temperatur	Wärmemenge
300	35·31	600	80·10
350	42·02	700	97·75
400	49·01	800	116·99
450	56·30	900	137·95
500	63·90	1000	160·76

Beispiel: Die eiserne Kugel wiege 4·05 g, der Wasserwerth des Calorimeters betrage 183 g, die Anfangstemperatur sei 17·42, die Endtemperatur = 19·53. Man findet:

$$\frac{w\,(\tau' - \tau)}{p} = \frac{183\,(19{\cdot}53 - 17{\cdot}42)}{4{\cdot}05} = 95{\cdot}27.$$

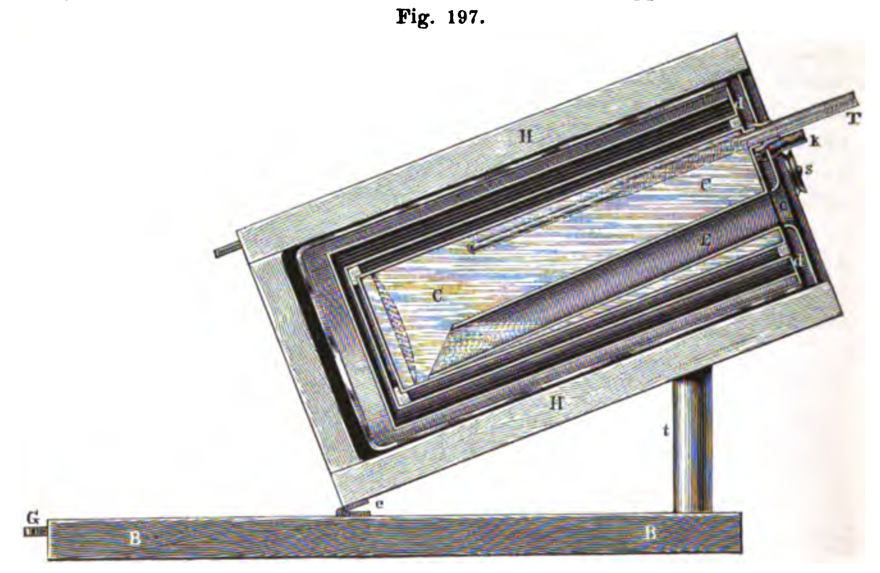
Zu $\tau' = 19{\cdot}53$ nimmt man aus der Tabelle $\tau' c = 2{\cdot}05$, mithin ist

$$tc = 95{\cdot}27 + 2{\cdot}05 = 97{\cdot}32,$$

wozu aus der Tabelle durch Interpolation $t = 697^0$ gefunden wird. Diese Methode ist eine der besten, die wir besitzen, um eine so hohe Temperatur zu messen. Das dazu verwendete Calorimeter erfordert jedoch eine abweichende Construction, um das Umherspritzen des Wassers beim Einwerfen der glühenden Kugel zu vermeiden. Solche Calori-

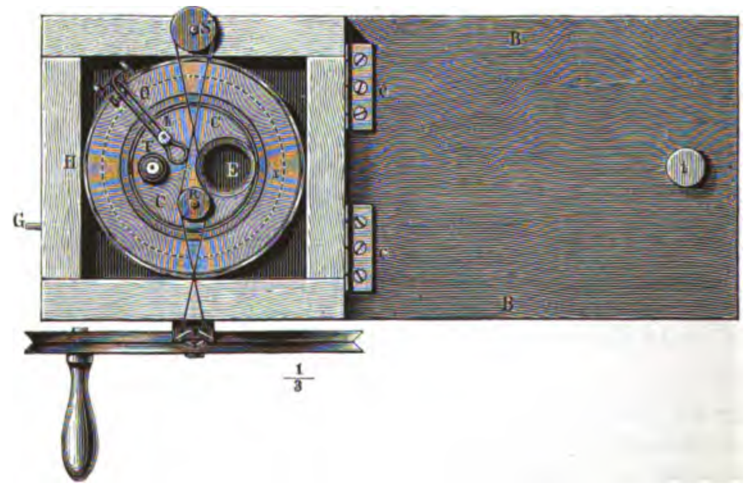
meter sind von **Salleron** und von **Weinhold** construirt worden. Das von **Weinhold** benutzte Instrument ist in Fig. 197 und 198 abgebildet und zwar zeigt Fig. 197 einen Verticaldurchschnitt des umgekippten, Fig. 198 eine Ansicht von oben des aufgerichteten Apparates.

Fig. 197.



Das aus dünnem Messingblech gebildete cylindrische Gefäss CC ist oben durch einen Deckel mit vier Oeffnungen verschlossen, von wel-

Fig. 198.



chen zwei mit kurzen Rohransätzen nach oben versehen sind. In einer derselben ist das Thermometer T luftdicht eingesetzt; der zweite Ansatz

stellt mittelst eines Stückchen Kautschukschlauches *k* die Communication mit Aussen her, welche durch den Quetschhahn *Q* unterbrochen werden kann. In die beiden anderen Oeffnungen sind längere abwärts gerichtete Röhren eingesetzt; die zum Einbringen der Kugel bestimmte Röhre *E* ist unten schräg abgeschnitten und mit dem untersten Punkte an der Wand des Gefässes *C C* befestigt; die andere in der Figur nicht sichtbare ganz enge Röhre umgiebt eine Axe aus Messing, an deren unterm Ende ein schraubenförmiges Schaufelrad nach Art der Schiffsschraube befestigt ist. Mittelst des Schnurrades *R*, des grössern Schnurrades *S* und der Leitrolle *s* kann dieses Schaufelrad in Rotation versetzt und so das Wasser rasch umgerührt werden. Nahe über dem Boden von *C C* ist ein Drahtnetz in schiefer Lage angebracht, so dass bei aufrechter Stellung des Apparates der tiefste Punkt desselben gerade unter der Rührvorrichtung sich befindet. Zwei Holzringe *r r* halten mittelst je vier Ansätzen das Gefäss *C C*.

Die Ringe selbst sind an dem innern von zwei concentrischen Blechcylindern befestigt, die ihrerseits von einem Glascylinder umgeben sind. Letzterer ist in den viereckigen Holzkasten *H H* eingesetzt und mit Kork befestigt. *d d* ist ein Deckel von Blech mit vier entsprechenden Oeffnungen; die mit *e* bezeichnete Oeffnung hat einen nach abwärts gebogenen Rand. Die zwei Charniere *c*, der Träger *t* und eine Sperrklinke *G* vervollständigen den Apparat.

Beim Versuche wird derselbe zuerst aufgerichtet, der Quetschhahn *Q* geöffnet und bei *E* das Gefäss *C C* ganz mit Wasser gefüllt. Hierauf wird *Q* geschlossen und aus *E* mittelst Pipette so viel Wasser wieder ausgezogen, wie Fig. 197 zeigt. Nun wird umgekippt, die Temperatur notirt, die heisse Kugel eingeführt, rasch aufgerichtet, das Rührwerk in Gang gesetzt und das wieder stationär gewordene Thermometer abgelesen. Die Kugel wird mittelst einer geeigneten Vorrichtung wieder herausgezogen. Ist sie von Eisen, so muss sie jedesmal von der gebildeten Oxydschichte befreit und neu gewogen werden, was bei Platin nicht nöthig ist. Die mittlere specifische Wärme des Platins ist nach Weinhold zwischen 0^0 und $100^0 = 0{\cdot}0329$, steigt bis gegen 250^0 auf 0·0352, nimmt dann wieder ab und kann für Temperaturbestimmungen zwischen 500^0 und 1000^0 constant gleich 0·0334 gesetzt werden.

Beziehung zwischen specifischer Wärme und Atomgewicht; Gesetz von Dulong und Petit. 66 Die Bestimmung der specifischen Wärme erhielt durch die Arbeiten von Dulong und Petit (*Annal. de chim. et de phys. X.* 1819) eine grosse Wichtigkeit für die Chemie, indem sie fanden, dass das Product, welches man erhält, wenn man die specifische Wärme eines festen Elementes mit seinem Atomgewichte multiplicirt, stets denselben Werth habe. So erhielten sie z. B. die specifische Wärme des Eisens gleich 0·1138; das Atomgewicht dieses Metalls ist aber 56 und das Product dieser beiden Grössen ist gleich

6·37. Multiplicirt man die specifische Wärme des Kupfers 0·0949 mit seinem Atomgewicht 63·4, so erhält man das Product 6·04, einen Werth, welcher mit dem für das Eisen gefundenen nahe übereinstimmt. Ebenso fand sich, dass dieses Product für alle metallischen Elemente fast genau denselben Werth habe, es schien also das Gesetz begründet zu sein, dass die specifische Wärme der metallischen Elemente ihrem Atomgewichte umgekehrt proportional sei.

Dadurch war nun ein Mittel mehr gegeben, das Atomgewicht eines Körpers kennen zu lernen und die Werthe der auf anderem Wege gefundenen Atomgewichte zu controliren. Die Atomgewichte der Elemente waren zu der Zeit, wo Dulong und Petit diese Arbeiten ausführten, noch nicht so fest bestimmt, als jetzt; oft hatte man für denselben Körper unter mehreren Atomgewichten zu wählen, und Dulong und Petit wählten natürlich das mit ihrem Gesetze am besten harmonirende.

Das Dulong-Petit'sche Gesetz lässt sich auch noch in anderer Form ausdrücken als es oben geschah. Das Product 6·37 ist offenbar gleich der Wärmemenge, welche erforderlich ist, die Temperatur von 56 g Eisen um 1° C. zu erhöhen. Nahezu dieselbe Wärmemenge ist aber erforderlich, um die gleiche Temperaturerhöhung in 65·2 g Zink, in 207 g Blei etc. hervorzubringen, welche Massen mit 56 g Eisen chemisch äquivalent sind. Man kann also auch sagen: Chemisch äquivalente Mengen fester Elemente bedürfen zu gleicher Temperaturerhöhung gleich grosser Wärmemengen, oder auch: Chemisch äquivalente Gewichtsmengen fester Elemente sind auch thermisch äquivalent.

Endlich aber lässt sich das Dulong-Petit'sche Gesetz auch so ausdrücken: Die Atome aller einfachen Körper haben gleiche Wärmecapacität, oder auch: Die Atomwärme aller einfachen Stoffe ist gleich, wenn man als Atomwärme das Product des Atomgewichts in die specifische Wärme bezeichnet.

Inwiefern das Dulong-Petit'sche Gesetz von der Erfahrung bestätigt wird, kann man aus der nebenstehenden Tabelle I ersehen, in welcher das Atomgewicht, die specifische Wärme und die Atomwärme der wichtigsten in fester Form bekannten Elemente zusammengestellt sind.

Für die hier vorkommenden Differenzen der Atomwärme sucht Régnault die Ursache darin, dass man die Atomwärme der Elemente nicht immer in vergleichbaren Zuständen in Beziehung auf Temperatur und Dichtigkeit untersuchen könne.

Während nun die meisten starren Elemente wenigstens sehr nahe dem fraglichen Gesetze genügen, ist dies für einige andere, Bor, Kohlenstoff und Silicium, nicht der Fall, wenn man die allgemein von den Chemikern angenommenen Atomgewichte zu Grunde legt, wie man aus der nebenstehenden Tabelle II ersieht.

Tabelle I.

	Atom-gewicht	Specifische Wärme	Atom-wärme
Silber, Ag	108	0·0570	6·16
Aluminium, Al	27·4	0·2143	5·87
Wismuth, Bi	210	0·0308	6·47
Kobalt, Co	58·8	0·1067	6·27
Kupfer, Cu	63·4	0·0949	6·02
Eisen, Fe	56	0·1138	6·37
Jod, J	127	0·0541	6·87
Lithium, Li	7	0·9408	6·59
Mangan, Mn	55	0·1217	6·69
Natrium, Na	23	0·2934	6·75
Blei, Pb	207	0·0314	6·50
Platin, Pl	197·4	0·0325	6·42
Schwefel, S	32	0·1776	5·68
Zinn, Sn	118	0·0548	6·46
Zink, Zn	65·2	0·0956	6·23
		Mittel	6·36

Tabelle II.

	Atom-gewicht	Zustand	Specifische Wärme	Atom-wärme
Bor, B	10·9	amorph	0·254	2·77
		krystallisirt	0·230	2·51
Kohlenstoff, C . . .	12	Holzkohle	0·241	2·89
		Graphit	0·174	2·09
		Diamant	0·147	1·76
Silicium, Si	28	krystallisirt	0·165	4·62
		graphitartig	0·181	5·07
		geschmolzen	0·138	3·86

Diese Elemente bilden also eine Ausnahme, wenn man nicht, wie es Régnault that, die Atomgewichte entsprechend corrigirt. Er nahm z. B. das Atomgewicht des Kohlenstoffs gleich 24, so dass die Formel für Kohlenoxydgas $\text{ϴ}\Theta_2$, die für Kohlensäure $\text{ϴ}\Theta_4$ geschrieben werden müsste, was vom chemischen Standpunkte aus nicht zulässig erscheint. Das Atomgewicht des Siliciums nahm Régnault gleich 35, so dass nach ihm die Formel für Kieselsäure $Si_2\Theta_5$ sein müsste. Mit Rücksicht auf die Beobachtungen von H. F. Weber (§. 64) erfordert diese Beziehung ohnedies eine neue Ueberprüfung.

67 **Specifische Wärme zusammengesetzter Körper; Gesetze von Neumann und Kopp.** Die specifische Wärme zusammengesetzter Körper ist zuerst von Avogadro und Neumann genauer untersucht worden. Letzterer stellte zuerst den Satz auf, welcher nach ihm das Neumann'sche Gesetz genannt wird, dass bei allen zusammengesetzten Körpern von gleicher atomistischer und ähnlicher chemischer Zusammensetzung die specifische Wärme im umgekehrten Verhältnisse der Atomgewichte stehe.

Régnault gelangte durch spätere sehr umfangreiche Versuche zu dem gleichen Resultate, dessen Bestätigung man aus der folgenden Tabelle ersieht, welche ein Auszug aus der von Kopp gegebenen Zusammenstellung der Substanzen ist, für welche die specifische Wärme experimentell bestimmt wurde. Wir begnügen uns, in diesem Auszuge für jeden Stoff jeweils nur eine Angabe aufzuführen, während in der Kopp'schen Tabelle für denselben Stoff die Resultate verschiedener Beobachter zusammengestellt sind.

Namen des Stoffes	Formel	Atomgewicht	Specif. Wärme	Atomwärme
Schwefelmetalle.				
Schwefelsilber	Ag_2S	248	0·0746	18·5
Kupferglanz	$\text{Ꞓ}u_2S$	158·8	0·120	19·1
Zinnober	HgS	232	0·0517	12·0
Bleiglanz	PbS	239	0·0490	11·7
Zinkblende	ZnS	97·2	0·120	11·7

Namen des Stoffes	Formel	Atom-gewicht	Specif. Wärme	Atom-wärme
	Chlor- und Jodverbindungen.			
Quecksilberchlorür . . .	$Hg\,Cl$	235·5	0·0521	12·3
Chlorkalium	$K\,Cl$	74·6	0·1730	12·9
Steinsalz	$Na\,Cl$	58·5	0·219	12·8
Quecksilberchlorid . . .	$Hg\,Cl_2$	271	0·0689	18·7
Chlorblei	$Pb\,Cl_2$	278	0·0664	18·5
Chlorzink	$Zn\,Cl_2$	136·2	0·1362	18·6
Jodquecksilber	$Hg\,J$	137	0·0395	12·9
Jodkalium	$K\,J$	166·1	0·0819	13·6
Jodnatrium	$Na\,J$	150	0·0868	13·0
	Oxyde.			
Rothkupfererz	$Cu_2\,\Theta$	142·8	0·111	15·9
Eis	$H_2\,\Theta$	18	0·502	9
Kupferoxyd	$Cu\,\Theta$	79·4	0·137	10·9
Quecksilberoxyd	$Hg\,\Theta$	216	0·0518	11·2
Bleioxyd	$Pb\,\Theta$	223	0·0512	11·4
Zinkoxyd	$Zn\,\Theta$	81·2	0·132	10·7
Saphir	$Al_2\,\Theta_3$	102·8	0·2173	22·3
Eisenglanz	$Fe_2\,\Theta_3$	160	0·154	25·1
Pyrolusit	$Mn\,\Theta_2$	87	0·159	13·8
Quarz	$Si\,\Theta_2$	60	0·1913	11·5
Zinnstein	$Sn\,O_2$	150	0·0933	14·0
	Kohlensaure Salze.			
Kohlensaures Kali . . .	$K_2\,C\,\Theta_3$	138·2	0·206	28·5
Kohlensaures Natron . .	$Na_2\,C\,O_3$	106	0·2728	28·9
Kalkspath	$Ca\,C\,\Theta_3$	100	0·206	20·6
Arragonit			0·203	20·3
Eisenspath	$Fe\,C\,\Theta_3$	116	0·182	21·1
Strontianit	$Sr\,C\,\Theta_3$	108	0·1445	21·3

Namen des Stoffes	Formel	Atomgewicht	Specif. Wärme	Atomwärme
		Schwefelsaure Salze.		
Schwerspath	$Ba\,S\,O_4$	233	0·108	25·2
Anhydrit	$Ca\,S\,O_4$	136	0·1854	25·2
Bleivitriol	$Pb\,S\,O_4$	303	0·0827	25·1
Cölestin	$Sr\,S\,O_4$	183·6	0·135	24·8
Gyps	$Ca\,S\,O_4 + 2\,H\,O$	172	0·259	44·6
Kupfervitriol	$Cu\,S\,O_4 + 5\,H_2\,O$	249·4	0·316	78·8
Manganvitriol	$Mn\,S\,O_4 + 5\,H_2\,O$	241	0·323	77·8
Kobaltvitriol	$Co\,S\,O_4 + 7\,H_2\,O$	280·8	0·313	96·4
Eisenvitriol	$Fe\,S\,O_4 + 7\,H_2\,O$	278	0·346	96·2
Zinkvitriol	$Zn\,S\,O_4 + 7\,H_2\,O$	287·2	0·347	99·7

H. Kopp (Liebig's Ann. Supplementbd. III) hat das Neumann'sche Gesetz erweitert, indem er die allgemeine Giltigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit, dass alle Elemente die gleiche Atomwärme haben, fallen liess und unter Annahme abweichender Atomwärmen einzelner Elemente den Satz aufstellte: Die Molecularwärmen der festen Verbindungen sind gleich der Summe der Atomwärmen der in ihnen enthaltenen Elemente.

Die von Kopp angenommenen Atomwärmen der im festen Zustande gedachten Elemente sind folgende:

Die Atomwärme 6·4 kommt zu den Elementen: Silber, Aluminium, Arsen, Gold, Baryum, Wismuth, Brom, Calcium, Cadmium, Chlor, Kobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Indium, Jod, Iridium, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Stickstoff, Natrium, Nickel, Osmium, Palladium, Blei, Platin, Rubidium, Rhodium, Ruthenium, Antimon, Selen, Zinn, Strontium, Tellur, Titan, Thallium, Wolfram, Zink, Zirkon.

Die Atomwärme	5·4	den Elementen: Schwefel, Phosphor.
„ „	5	dem Fluor.
„ „	4	dem Sauerstoff.
„ „	3·8	dem Silicium.
„ „	2·7	dem Bor.
„ „	2·3	dem Wasserstoff.
„ „	1·8	dem Kohlenstoff.

Die Molecularwärme und die specifische Wärme einer festen Verbindung berechnet sich also beispielsweise wie folgt:

Chlorsilber.

	Atomgewicht.	Atomwärme.
Ag	107·93	6·4
Cl	35·46	6·4
Ag Cl . . .	143·39	12·8

$$\text{Specifische Wärme} = \frac{\text{Molecularwärme}}{\text{Moleculargewicht}} = \frac{12{\cdot}8}{143{\cdot}39} = 0{\cdot}089.$$

„ „ von Régnault direct bestimmt zu 0·091.

Chlorsaures Kali.

	Atomgewicht.	Atomwärme.
K	39·14	6·4
Cl	35·46	6·4
O_3	48	12·0
	122·60	24·8

$$\text{Specifische Wärme} = \frac{24{\cdot}8}{122{\cdot}6} = 0{\cdot}202.$$

„ „ von Régnault bestimmt zu 0·209.
„ „ „ Kopp „ „ 0·194.

Diese Berechnungsweise giebt meistens aber nicht immer mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate; insbesondere bei den Verbindungen von Stickstoff, Aluminium, Eisen, Mangan und Silicium weichen die berechneten von den beobachteten Werthen erheblich ab. Es ist mehrfach, so zum Beispiel von Dr. Tollinger in einer in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung über die Atomwärme des Stickstoffs (Sitzungsb. der Wien. Akad. LXI. Bd.) bestimmt nachgewiesen, dass die Ursache dieser Nichtübereinstimmung nicht durch Fehler in der Messung der specifischen Wärme erklärt werden könne. Dagegen ergiebt sich eine theoretische Erklärung in folgender Weise. Die einem festen Körper zugeführte Wärme zerfällt in mehrere Theile. Wenn der Körper

nicht schmilzt, so wird der grösste Theil zur Temperaturerhöhung verwendet, ein kleinerer Theil jedoch zur Ueberwindung innerer Arbeit (Aenderung der Cohäsion u. dgl.) verbraucht. Die erstere, auf 1 g und 1^0 bezogene Wärmemenge, welche nach Clausius die „wahre Wärmecapacität" genannt wird, folgt dem Gesetz von Kopp (so wie dem von Dulong), der letztere Antheil bringt die scheinbaren Ausnahmen hervor.

68 **Specifische Wärme von Legirungen, Mischungen und Lösungen.** Régnault hat gezeigt, dass in den von ihm untersuchten Legirungen die zusammensetzenden Metalle mit derselben specifischen Wärme enthalten sind, welche sie im isolirten Zustande besitzen. Man kann diesen Satz am einfachsten so aussprechen: Der Wasserwerth einer Legirung ist gleich der Summe der Wasserwerthe der Bestandtheile. Werden also die Gewichtsmengen p_1, p_2, p_3 der Metalle von den specifischen Wärmen c_1, c_2, c_3 zu einer Legirung zusammengeschmolzen, deren Gewicht $P = p_1 + p_2 + p_3$ ist und bezeichnen wir die specifische Wärme der Legirung mit C, so gilt

$$P\,C = p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3,$$

also

$$C = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3}{p_1 + p_2 + p_3} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Beispiel: Die Legirung von der Formel $Pb\,Sn$ besteht aus 206·9 Theilen Blei und 118·1 Theilen Zinn. Die specifischen Wärmen dieser Metalle sind für Blei 0·0314, für Zinn 0·0562. Es berechnet sich also die specifische Wärme der Legirung wie folgt:

$$C = \frac{206{\cdot}9\,.\,0{\cdot}0314 + 118{\cdot}1\,.\,0{\cdot}0562}{206{\cdot}9 + 118{\cdot}1} = \frac{13{\cdot}1339}{325} = 0{\cdot}0404.$$

Régnault fand durch den Versuch $C = 0{\cdot}0407$.

Schüller hat die specifische Wärme von Gemischen indifferenter Flüssigkeiten (Alkohol, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin) untersucht. Es hat sich dabei ergeben, dass die obige Gleichung 1) für dieselben nicht allgemein gilt, indem die specifische Wärme des Gemisches bei allen alkoholhaltigen Mischungen grösser war als sich aus jener der Bestandtheile berechnet. Manchmal ist dieselbe sogar grösser als die specifische Wärme beider Bestandtheile.

In letzterer Beziehung sind insbesondere die Gemische von Alkohol und Wasser interessant, welche, wie bereits Duprée und Page gezeigt und Schüller bestätigt hat, eine grössere specifische Wärme als 1 besitzen können. Auch Amylalkohol verhält sich nach Duprée und Lecher ähnlich.

Folgende Tabelle über die nach der Formel 1) berechneten und die beobachteten specifischen Wärmen der Gemische von Aethylalkohol und Wasser dienen als Beleg für das Gesagte:

Gewichtstheile Alkohol in 100 Theilen Mischung	*C* berechnet	*C* beobachtet
14·90	0·9424	1·0391
20·00	0·9227	1·0456
22·56	0·9128	1·0436
28·56	0·8896	1·0354
35·22	0·8638	1·0076
44·35	0·8285	0·9610
49·46	0·8103	0·9162
54·09	0·7909	0·8826
58·17	0·7751	0·8590
73·90	0·7172	0·7771
83·00	0·6817	0·7168

Die Gemische aus Chloroform mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin dagegen folgten dem Gesetze der Formel 1).

Für die Lösungen von Salzen oder Säuren in Wasser konnte bezüglich ihrer specifischen Wärme kein durchgreifendes Gesetz ermittelt werden. Je nach der Natur des gelösten Stoffes oder den Mengenverhältnissen ist die specifische Wärme der Lösung grösser, gleich oder kleiner als die nach der Formel 1) berechnete. Am häufigsten ist das letztere der Fall.

Interessant ist es, dass man durch Salzzusatz den Wasserwerth sogar weiter herabdrücken kann, als der des vorhandenen Wassers selbst beträgt.

Nehmen wir z. B. 100 g Wasser, so braucht man 100 Wärmeeinheiten, um dasselbe um 1^0 zu erwärmen. Lösen wir nun in diesen 100 g Wasser 5 g Kochsalz auf, so entstehen 105 g einer Lösung, deren specifische Wärme man $= 0{\cdot}9306$ findet. Um dieselbe um 1^0 zu erwärmen, braucht man also nur $105 \,.\, 0{\cdot}9306 = 97{\cdot}713$ Wärmeeinheiten. Das Salz wirkt also, als wenn es in der Lösung eine negative specifische Wärme hätte. Dies ist jedoch beim Kochsalz nicht für alle Mengenverhältnisse der Fall, wie folgende Tabelle zeigt:

p Gramm Salz auf 100 g Wasser	beobachtete specifische Wärme der Lösung	Wasserwerth
$p =$ 5	$C =$ 0·9306	$(p + 100)\ C =$ 97·71
10	0·8909	97·99
15	0·8606	98·69
20	0·8304	99·64
25	0·8079	100·99
30	0·7897	102·66

Wie man sieht, gilt obiger Sachverhalt nur für die Concentrationen 5 bis 20. Es giebt aber Salze, wo er für jede Concentration gilt, und wieder andere, wo er gar nicht vorkommt.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über specifische Wärme der Salzlösungen rühren von Thomsen, Marignac, Schüller und Winkelmann her. Da man bei calorimetrischen Arbeiten oft in die Lage kommt, dieselben zu brauchen, so geben wir nachfolgend eine Zusammenstellung für die wichtigsten Lösungen. Die Gehalte der Lösungen sind nach stöchiometrischer Methode angegeben; es bedeutet nämlich n die Anzahl Moleküle Wasser, welche auf 1 Molekül des angeschriebenen Körpers in der Lösung vorhanden sind. Man findet also z. B. aus der ersten Spalte der nächstfolgenden Tabelle, dass eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $SO_3\ 10\,H_2O$ die specifische Wärme 0·700 besitzt. Die Umrechnung auf Procente erfolgt nach den S. 154 angegebenen Regeln. Die genannten Autoren haben auch empirische Formeln abgeleitet, welche die specifische Wärme aus den Mischungsverhältnissen zu berechnen gestatten. Wir verweisen bezüglich derselben auf die Originalabhandlungen.

Tabelle der specifischen Wärmen verschiedener wässeriger Lösungen und Mischungen bei 18° C. Auszug aus J. Thomsen's Tabelle (Pogg. Ann. 142, 337).

n	SO_3	NO_3H	HCl	$NH_4.NO_3$	$Na_2O.CO_2$	$MgO.SO_3$
10	0·700	0·768	0·749	—	—	—
20	0·821	0·849	0·855	0·859	—	0·744
50	0·918	0·930	0·932	0·929	0·896	0·857
100	0·956	0·963	0·964	0·962	0·933	0·917
200	0·977	0·982	0·979	—	0·958	0·952

n	$C_4H_4O_6$ (Weinsäure)	NH_4Cl	$NaNO_3$	KNO_3
10	0·745	0·778	0·769	—
25	0·856	0·881	0·863	0·832
50	0·911	0·937	0·918	0·991
100	0·952	0·966	0·950	0·942
200	0·975	0·982	0·975	0·966
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

n	$NaOH$	KOH	NH_4OH	$NaCl$	$(NH_4)_2O.SO_3$
10	—	—	—	0·791	—
15	0·878	—	—	—	—
20	—	—	—	0·863	—
30	0·919	0·876	0·997	0·895	0·820
50	0·942	0·916	0·999	0·931	0·871
100	0·968	0·954	0·999	0·962	0·924
200	0·983	0·975	—	0·978	0·959

n	KBr	$AmBr$	NaJ	KJ	AmJ	$BaCl_2$	$CaCl_2$
200	0·962	0·968	0·954	0·950	0·963	0·932	0·957

n	K_2OSO_3	$ZnOSO_3$	$FeOSO_3$	$CuOSO_3$	$BaON_2O_5$	$PbON_2O_5$
200	0·940	0·947	0·951	0·953	0·933	0·919

Nach Marignac (J. B. d. Chem. 1870, 150) (zwischen 16° und 20°).

n	SO_3H_2O	H Cl	Na Cl	Zucker
0	0·3315	—	—	—
5	0·5764	—	—	—
6·25	—	0·6687	—	—
10	0·7212	—	—	—
12·5	—	0·7881	0·8100	—
15	0·7919	—	—	—
25	0·8537	0·8787	0·8760	0·7558
50	0·9155	0·9336	0·9280	0·8425
100	0·9545	0·9650	0·9596	0·9081
200	0·9747	0·9835	0·9782	0·9500
400	0·9878	—	—	0·9742

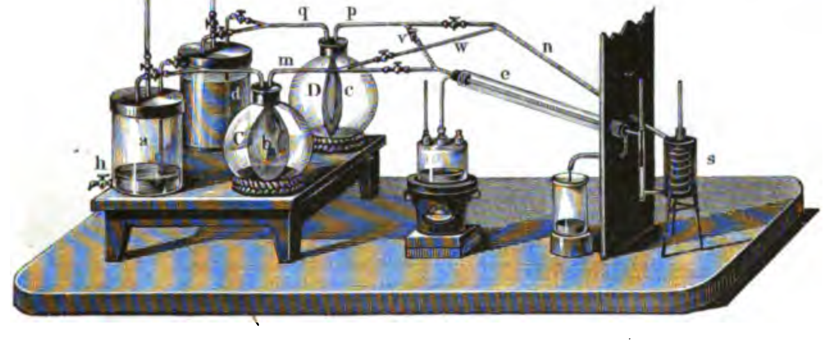
69 **Die specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke.** Wollte man die specifische Wärme der Gase in derselben Weise zu bestimmen versuchen, wie bei festen und flüssigen Körpern, so würde dies an den zu geringen Mengen scheitern, die man in Gefässe eingeschlossen, in das Calorimeter einführen könnte. Man muss also das erhitzte Gas nach und nach durch das Calorimeter hindurchführen, damit eine grössere Menge seinen Temperaturüberschuss an das Wasser abgeben kann. Hierbei ist aber dann nicht zu vermeiden, dass das Gas sein Volum ändere, nämlich sich beim Abkühlen im Calorimeter zusammenziehe und mit kleinerem Volum als ursprünglich das letztere verlasse. Hingegen wird der Druck leicht nahe constant zu erhalten sein. Man erhält also auf diese Weise die specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke.

De la Roche und Berard haben über diesen Gegenstand eine Untersuchung ausgeführt, welche von der Akademie der Wissenschaften zu Paris im Jahre 1812 gekrönt wurde. Der Apparat, welchen sie zu ihren Versuchen anwandten, hatte folgende Einrichtung:

Durch den luftdicht schliessenden Deckel eines mit Luft gefüllten Gefässes *a*, Fig. 199, geht eine Röhre vertical in die Höhe und endigt oben in ein mit Wasser gefülltes Gefäss *A*. Das untere Ende dieser Röhre ist nach oben gekrümmt, und durch die Oeffnung kann das Wasser aus dem Gefässe *A* in das Gefäss *a* herabfliessen. Das Gefäss *A* ist gleichfalls durch einen Deckel oben luftdicht verschlossen; durch diesen Deckel geht nun eine an beiden Enden offene Röhre in das Wasser des Gefässes *A* hinab, und in dem Maasse, als unten Wasser aus-

fliesst, dringen durch das untere Ende t dieser Röhre Luftblasen in das Gefäss A ein; dadurch wird nun die Luft aus dem Gefässe a mit einer constanten Geschwindigkeit, wie sie einer Wassersäule von t bis zur untern Oeffnung zukommt, ausgetrieben.

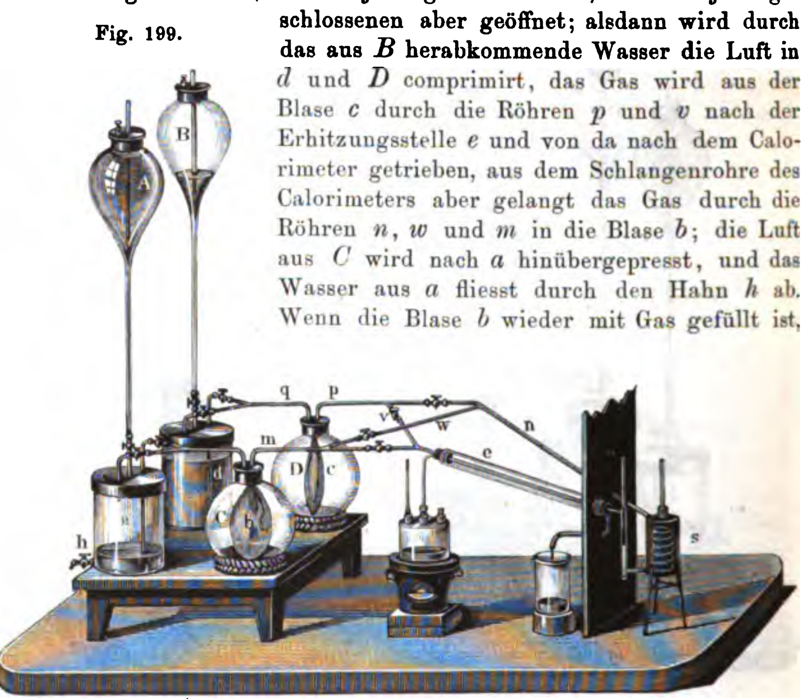
Fig. 199.



Aus dem Gefässe a gehen nun zwei Röhren, die sich zu einer verbinden, nach dem Ballon C; die eine dieser Röhren geht fast bis auf den Boden des Gefässes a herab, und diese ist jetzt durch einen Hahn abgesperrt; durch die andere hingegen strömt die Luft aus dem obern Theile des Gefässes a nach dem Ballon C. In diesem Ballon hängt nun eine Blase b, welche mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist; aus dieser Blase wird das Gas durch den Druck der comprimirten Luft in C durch die Röhre m in das Schlangenrohr des Calorimeters s getrieben, nachdem es zuvor bei e in einer Weise erwärmt worden ist, die sogleich näher beschrieben werden soll. Nachdem das Gas durch das Schlangenrohr des Calorimeters hindurchgegangen ist, wird es durch die Röhren n und p in die leere Blase c geleitet, die sich in dem Ballon D befindet. Kurz, durch den Druck der Wassersäule wird das Gas aus der Blase b auf einigen Umwegen in die Blase c hineingepresst. Damit sich aber die Blase c allmälig mit Gas füllen und ausdehnen könne, muss die Luft aus dem Ballon D austreten können. In der That führt von D eine Röhre q, welche sich alsbald in zwei Arme theilt, nach dem mit Wasser gefüllten Gefässe d. Der eine dieser Arme führt zu dem oberen Theile des Gefässes d, und dieser Arm ist für jetzt durch einen Hahn verschlossen, der andere Arm aber geht fast bis auf den Boden des Gefässes d. Durch diesen Arm gelangt die aus D herausgepresste Luft in das Gefäss d. In dem Maasse aber, als die Luft aus D nach d übergeht, fliesst das Wasser aus dem Gefässe d durch einen Hahn ab, welcher dem Hahn h am Gefässe a entspricht.

Wenn auf diese Weise die Blase b entleert und c mit Gas gefüllt ist, so ist auch a mit Wasser und d mit Luft gefüllt; es werden alsdann alle Hähne geschlossen, die bis jetzt geöffnet waren, alle bis jetzt geschlossenen aber geöffnet; alsdann wird durch das aus B herabkommende Wasser die Luft in d und D comprimirt, das Gas wird aus der Blase c durch die Röhren p und v nach der Erhitzungsstelle e und von da nach dem Calorimeter getrieben, aus dem Schlangenrohre des Calorimeters aber gelangt das Gas durch die Röhren n, w und m in die Blase b; die Luft aus C wird nach a hinübergepresst, und das Wasser aus a fliesst durch den Hahn h ab. Wenn die Blase b wieder mit Gas gefüllt ist, werden die Hähne abermals verstellt etc. Auf diese Weise kann man eine und dieselbe Gasmenge zu wiederholten Malen mit constantem Drucke durch das Calorimeter hindurchtreiben.

Fig. 199.



Bei e ist das Rohr, durch welches das Gas hindurchstreicht, von einem weitern Rohre umgeben, welches stets mit den Dämpfen von kochendem Wasser gefüllt ist. Ein Thermometer zeigt die Temperatur an, mit welcher das Gas in das Calorimeter eintritt, ein anderes Thermometer zeigt seine Temperatur beim Austritte aus demselben.

Selbst wenn kein Gas durch den Apparat hindurchströmt, wenn aber doch die Röhre bei e durch die Wasserdämpfe erwärmt ist, wird dem Calorimeter eben durch dieses Rohr schon Wärme zugeführt; die Temperaturerhöhung, welche auf diese Weise das Calorimeter erleidet, muss durch vorläufige Versuche ausgemittelt werden, damit man sie gehörig in Rechnung bringen kann.

Um zufällige Temperaturveränderungen von dem Calorimeter abzuhalten, war es durch einen Schirm von dem übrigen Apparate getrennt; ein empfindliches Thermometer zeigte in jedem Augenblicke die Temperatur des Wassers im Calorimeter an.

Wenn das warme Gas fortwährend durch das Calorimeter hindurchstreicht, so wird dieses allmälig erwärmt und nimmt endlich eine constante Temperatur an, wenn es in jedem Augenblicke so viel Wärme empfängt, als es an die Umgebung verliert.

Bei einem Drucke von 76 cm und unter übrigens gleichen Umständen betrug der Ueberschuss der stationären Temperatur des Calorimeters über die Temperatur der Umgebung:

für atmosphärische Luft	15·734°
„ Wasserstoffgas	14·214
„ Kohlensäure	19·800
„ Sauerstoffgas	15·365
„ Stickstoffoxydgas	21·246
„ ölbildendes Gas	24·435
„ Kohlenoxyd	16·270

Da nun in gleichen Zeiten gleiche Gasvolume durch den Apparat hindurchstreichen, so müssen offenbar die Werthe der specifischen Wärme der verschiedenen Gasarten für gleiche Volume den eben angegebenen Temperaturüberschüssen proportional sein; bezeichnet man demnach die specifische Wärme der atmosphärischen Luft mit 1, so ergeben sich für gleiche Volume der anderen Gase aus den eben angeführten Zahlen folgende Werthe:

Wasserstoffgas	0·9033
Kohlensäuregas	1·2583
Sauerstoffgas	0·9765
Stickstoffoxydgas	1·3503
Oelbildendes Gas	1·5530
Kohlenoxydgas	1·0340

Diese Zahlen geben die specifische Wärme gleicher Gasvolume bei gleichem Drucke; um die specifische Wärme gleicher Gewichtsmengen zu finden, hat man obige Zahlen nur durch das specifische Gewicht der Gase zu dividiren.

Das Verhältniss der specifischen Wärme der Gase zur specifischen Wärme des Wassers ergiebt sich aus den Versuchen von de la Roche und Berard auf folgende Weise.

Bezeichnen wir mit s die constante Temperatur des Calorimeters, also auch die Temperatur, mit welcher das Gas aus dem Calorimeter austritt, mit t seine Temperatur beim Eintritt, so ist $t - s$ die Temperaturerniedrigung, welche das Gas beim Durchstreichen durch das Calorimeter erleidet. Wenn nun ferner m' die Masse des Gases, welches in einer Minute durchstreicht, und c die specifische Wärme desselben ist, so ist offenbar die in einer Minute von dem Gase an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge gleich $m' c (t - s)$.

Bezeichnen wir ferner mit m den Wasserwerth des Calorimeters, mit r die corrigirte Temperatur des Calorimeters, d. h. die Temperatur, bis zu welcher es steigen würde, wenn kein Gas durch die Röhre striche

und ihm nur durch Leitung von e her Wärme zugeführt würde, so ist $mg\,(s - r)$ die Wärmemenge, welche das Calorimeter in jeder Minute verliert, wo g ein constanter Factor ist, welcher sich leicht bestimmen lässt, wenn man die Geschwindigkeit beobachtet, mit welcher das sich selbst überlassene Calorimeter erkaltet. So lange aber die Temperatur des Calorimeters constant bleibt, ist die Wärmemenge, die ihm zugeführt wird, stets derjenigen gleich, welche es verliert, man hat also

$$m'c\,(t - s) = mg\,(s - r),$$

und daraus lässt sich die Wärmecapacität c des Gases, verglichen mit der des Wassers, berechnen.

Auf diese Weise bestimmten die genannten Physiker die specifische Wärme der atmosphärischen Luft in Beziehung auf das Wasser; es war alsdann leicht, auch die specifische Wärme der anderen Gase auf Wasser zu reduciren.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche von de la Roche und Berard über die specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke.

Namen der Gase	Capacität für gleiche Vol.	Cap. für gleiche Gewichte	
		Luft = 1	Wasser = 1
Atmosphärische Luft	1·000	1·000	0·267
Sauerstoff	0·976	0·855	0·236
Wasserstoff	0·903	12·340	3·294
Stickstoff	1·000	1·032	0·275
Kohlenoxyd	1·034	1·080	0·288
Stickstoffoxydulgas	1·350	0·888	0·237
Kohlensäure	1·258	0·828	0·221
Oelbildendes Gas	1·553	1·576	0·421

Der wesentlichste Uebelstand des Verfahrens von de la Roche und Berard besteht darin, dass sie nie mit ganz trockenen Gasen experimentiren konnten, weil die in feuchter Luft hängenden Blasen auch dem eingeschlossenen Gase immer etwas Feuchtigkeit mittheilen.

Weitere Versuche über die specifische Wärme der Gase wurden nach verschiedenen Methoden angestellt von Haycraft (Gilb. Ann. LXXVI, 1824), de la Rive und Marcet (Pogg. Ann. X und XVI, 1827 und 1829), Apjohn (Phil. Mag. LXXXII, LXXXIII) und Suermann (Pogg. Ann. XLI, 1837). Die umfassendsten, mit grosser Umsicht und Genauigkeit sowie auch mit den grossartigsten Hilfsmitteln angestellten

Versuche über diesen Gegenstand sind aber diejenigen, welche Régnault im XXVI. Bande der *Mémoires de l'Académie* etc. (1862) publicirt hat.

Im Princip stimmt das von Régnault angewandte Verfahren mit dem von de la Roche und Berard überein, während aber diese Gelehrten dieselbe kleine Luftmenge wiederholt durch ihren Apparat gehen liessen, experimentirte Régnault mit einem continuirlichen Gasstrome.

Das Gas, welches zum Versuche dienen soll, wird in einem Reservoir aus starkem Kupferblech comprimirt, dessen Rauminhalt ungefähr 35 l beträgt, und welches in einem mit Wasser gefüllten Bottich steht. Die Temperatur dieses Wassers, welche auch die Temperatur des comprimirten Gases ist und welche während der Dauer eines Versuchs sich nicht merklich ändern darf, wird mit Genauigkeit bestimmt.

Aus dem Reservoir, welches wir mit V bezeichnen wollen, strömt das Gas durch eine Röhrenleitung in das Schlangenrohr des Oelbades O, Fig. 200 (a. f. S.), aus diesem in die Windungen des Calorimeters C und aus diesen endlich in die freie Luft.

Es ist wesentlich, dass das Gas während der ganzen Dauer eines Versuchs mit gleichförmiger Geschwindigkeit durch Oelbad und Calorimeter strömt. Da nun aber der Druck im Reservoir V stetig abnimmt, so kann diese Gleichförmigkeit des Gasstroms nur dadurch erzielt werden, dass zwischen dem Reservoir V und dem Oelbad O eine Regulirungsvorrichtung R angebracht wird, deren Einrichtung aus Fig. 201 (a. f. S.) zu ersehen ist. Das Gas gelangt in das Rohr a unter demselben Druck, welcher im Reservoir V herrscht. Das conische Ende der Mikrometerschraube r passt nun genau in die conische Höhlung b, welche das Ende der Röhre a bildet, so dass die Oeffnung bei b vollständig geschlossen ist, wenn man die Mikrometerschraube r ganz herunterschraubt. Je höher aber r in die Höhe geschraubt wird, desto grösser wird die Oeffnung, durch welche das Gas aus der Röhre a in die Röhre c und aus dieser in das Schlangenrohr des Oelbades gelangt. An dem Rohr c ist nun seitlich eine Glasröhre luftdicht eingesetzt, welche zu einem offenen, den Druck des Gases in der Röhre c messenden Quecksilbermanometer M führt. Mit Hülfe der Schraube r ist es möglich, diesen Druck während der ganzen Dauer eines Versuchs constant zu halten, es also dahin zu bringen, dass der Gasstrom stets mit gleicher Geschwindigkeit durch das Schlangenrohr in O und die Windungen des Calorimeters hindurchströmt.

Die Gasmenge, welche während eines Versuchs durch den Apparat strömt, wird dadurch bestimmt, dass man die Spannkraft des im Reservoir V befindlichen Gases zu Anfang und zu Ende des Versuchs an einem mit dem Reservoir direct in Verbindung stehenden Manometer mit Genauigkeit misst. Ist der Rauminhalt des Reservoirs V bekannt, so kann man aus der Abnahme des Gasdrucks in demselben (seine Temperatur bleibt ja unverändert) die Menge des ausgeströmten Gases berechnen.

Fig. 200.

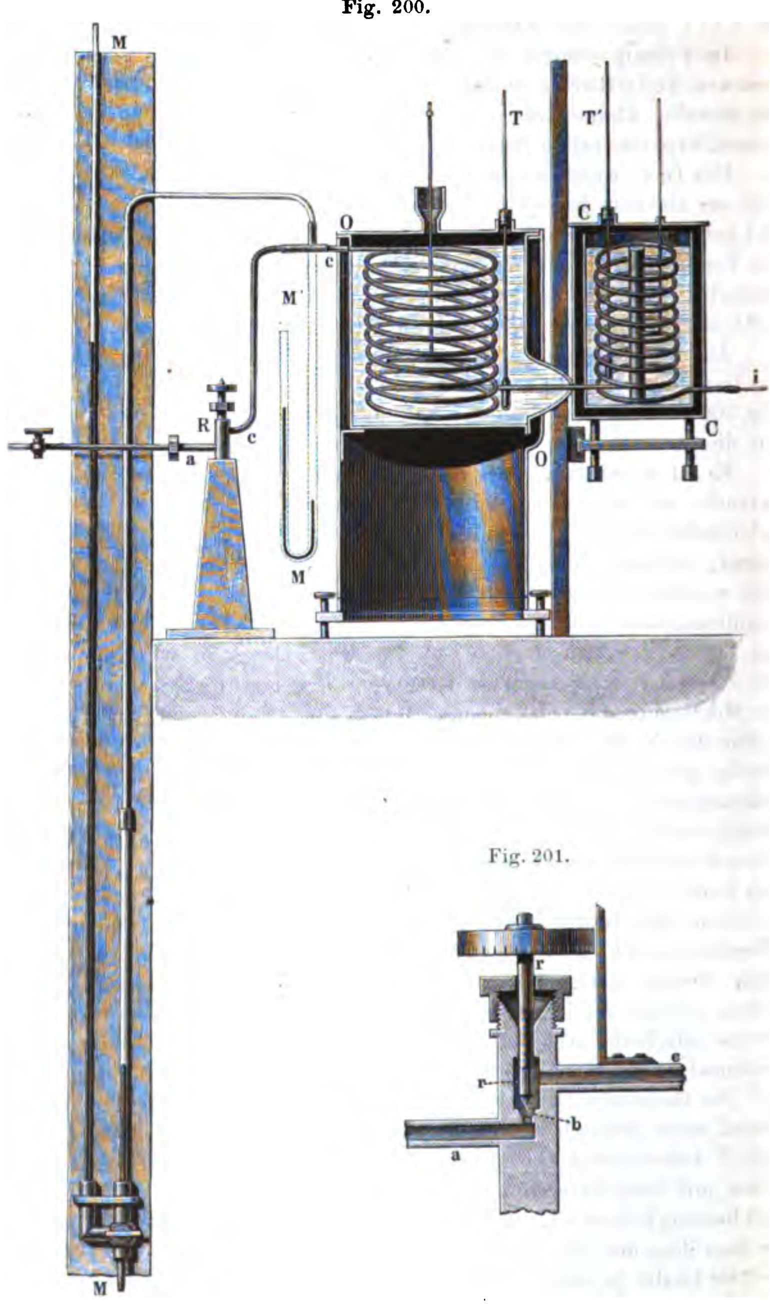


Fig. 201.

Das Bad, durch welches der Gasstrom erwärmt wird, besteht aus einem cylindrischen Gefäss, in welchem sich ein zinnenes Schlangenrohr von 10 m Länge und 8 mm innerem Querschnitt befindet. Im Deckel des Oelbades ist eine Oeffnung angebracht, durch welche ein Thermometer T eingesteckt und so befestigt wird, dass sein Gefäss das Röhrenstück berührt, durch welches das Gas aus dem Oelbade austritt. Um das Oel in steter Bewegung zu halten, dient eine horizontale kreisförmige Scheibe, welche an einer durch eine centrale Oeffnung des Gefässdeckels herausragenden Stange befestigt ist. Die Erhitzung des Oelbades geschieht mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe, deren Flamme man leicht nach Belieben reguliren kann.

Der im Oelbad erwärmte Luftstrom tritt nun in das Calorimeter C, um dort seine Wärme wieder an das Kühlwasser abzugeben. Unsere Figur stellt die Einrichtung des Calorimeters dar, wie sie Régnault anwandte, um die specifische Wärme der Gase bei hohem Druck zu bestimmen; für geringeren Druck, welcher nicht merklich vom Druck der Atmosphäre verschieden war, hatte das Calorimeter eine etwas andere Einrichtung. Der aus dem Oelbad kommende Gasstrom tritt zunächst in eine verticale Zinnröhre von 20 mm innerem Durchmesser, welche an beiden Enden geschlossen ist. An das obere Ende dieser centralen Röhre setzt sich dann ein ungefähr $2\frac{1}{2}$ m langes Schlangenrohr von 8 mm innerem Durchmesser an, an dessen aus dem Calorimeter hervorragendes Ende ein gläsernes Capillarrohr i angekittet ist.

Das Wasser im Calorimeter wurde durch eine auf und ab bewegte ringförmige Scheibe in Bewegung erhalten und seine Temperatur an einem Thermometer T' abgelesen, dessen einzelne Grade noch in zwanzig gleiche Theile getheilt waren. Das eigentliche Calorimeter ist noch mit einem Gehäuse von dünnem Tannenholz umgeben.

Bei den Versuchen über die specifische Wärme der Gase unter hohem Druck wurde das Gas im Reservoir V auf 8 bis 10 Atmosphären comprimirt. Der am Quecksilbermanometer M abgelesene Druck, unter welchem das Gas im Oelbad und im Calorimeter sich befand und welcher es durch das Capillarrohr i hindurchpresste, konnte bis auf vier Atmosphären gesteigert werden.

Bei den Versuchen über die specifische Wärme der Gase unter dem Druck der Atmosphäre war hinter dem Regulirungsapparat R ein kleines Manometer M' angebracht, wie es in unserer Figur durch punktirte Linien angedeutet ist und welches nur einen geringen Ueberdruck über die äussere Atmosphäre anzeigen konnte. Zwischen dem Manometer M' und dem Oelbad war dann noch ein kurzes Stück einer Glasröhre eingeschaltet, deren Querschnitt kleiner war als der der Röhre c und der des Schlangenrohrs in O, dagegen trat der Gasstrom aus dem Calorimeter unmittelbar in die freie Luft aus, ohne dass eine verengerte Mündung hier den Austritt erschwert hätte.

In Betreff der Details der Versuche und der Berechnung der Resultate müssen wir auf das Originalwerk verweisen.

Aus einer grossen Zahl von Versuchen, bei welchen die Quantität der ausströmenden Luft zwischen 10 bis 33 g in der Minute und die ihr im Oelbad mitgetheilte Temperatur zwischen 100° und 217° variirte und deren Resultate sämmtlich sehr nahe übereinstimmten, ergab sich die specifische Wärme der Luft unter dem Druck der Atmosphäre im Mittel

zwischen 0° und 100° gleich 0·2374
" 0° " 217° " 0·2375,

die specifische Wärme des Wassers gleich 1 gesetzt.

Das Oel in *O O* durch eine flüssige Kältemischung von gestossenem Eis und krystallisirtem Chlorcalcium ersetzend, fand Régnault die specifische Wärme der Luft

zwischen — 30° und + 10° gleich 0·2377,

man kann also annehmen, dass die specifische Wärme der Luft sich mit der Temperatur nicht ändert.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Resultate zusammengestellt, welche Régnault's Versuche über die specifische Wärme verschiedener Gase unter dem Druck der Atmosphäre ergeben haben.

Namen der Gase	Specifische Wärme	
	gleicher Gewichte	gleicher Volumina
Atmosphärische Luft .	0·2375	0·2375
Sauerstoff	0·2175	0·2405
Stickstoff	0·2438	0·2370
Wasserstoff	3·4090	0·2359
Kohlenoxydgas	0·2479	0·2399
Chlor	0·1214	0·2962
Kohlensäure	0·2164	0·3308
Stickstoffoxydul . . .	0·2238	0·3413

Die fünf ersten Zahlen der letzten Verticalreihe sind so nahe einander gleich, dass sie zu der Annahme berechtigen, dass für nahe vollkommene Gase (bei gleichem Druck) die specifische Wärme gleicher Volumina gleich ist.

Für solche Gase fand Régnault auch, dass ihre specifische Wärme für verschiedene Temperaturen dieselbe bleibt, wie er dies auch für die atmosphärische Luft gefunden hatte.

Für die leicht condensirbaren (unvollkommenen) Gase ist dies nicht mehr der Fall; so fand Régnault z. B. für die specifische Wärme der Kohlensäure

zwischen — 30⁰ und + 10⁰ gleich 0·1843
„ — 10⁰ „ + 100⁰ „ 0·2025
„ — 10⁰ „ + 210⁰ „ 0·2169,

also mit der Temperatur wachsend.

Die Versuche, welche Régnault über die specifische Wärme der Gase unter hohem Druck anstellte, führten zu dem wichtigen Resultate, dass für atmosphärische Luft und Wasserstoffgas (also wohl auch für die übrigen nahe vollkommenen Gase) die specifische Wärme unabhängig ist von dem Druck, unter welchem sie stehen, dass also die gleiche Gewichtsmenge eines Gases für die gleiche Temperaturerhöhung der gleichen Wärmemenge bedarf, mag sie nun ein kleines oder ein grosses Volumen einnehmen.

Früher waren die meisten Physiker der Ansicht, dass die specifische Wärme der Luft mit ihrer Ausdehnung zunehme.

Da (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gleiche Volumina chemisch einfacher Gase gleich viel Atome enthalten, so folgt hieraus auch der Satz: Die Atomwärme aller einfachen Gase ist gleich.

Dasselbe Resultat ergiebt sich auch, wenn man die specifische Wärme der einfachen Gase bei gleichem Gewicht mit ihrem Atomgewicht multiplicirt: es ergiebt sich dann für

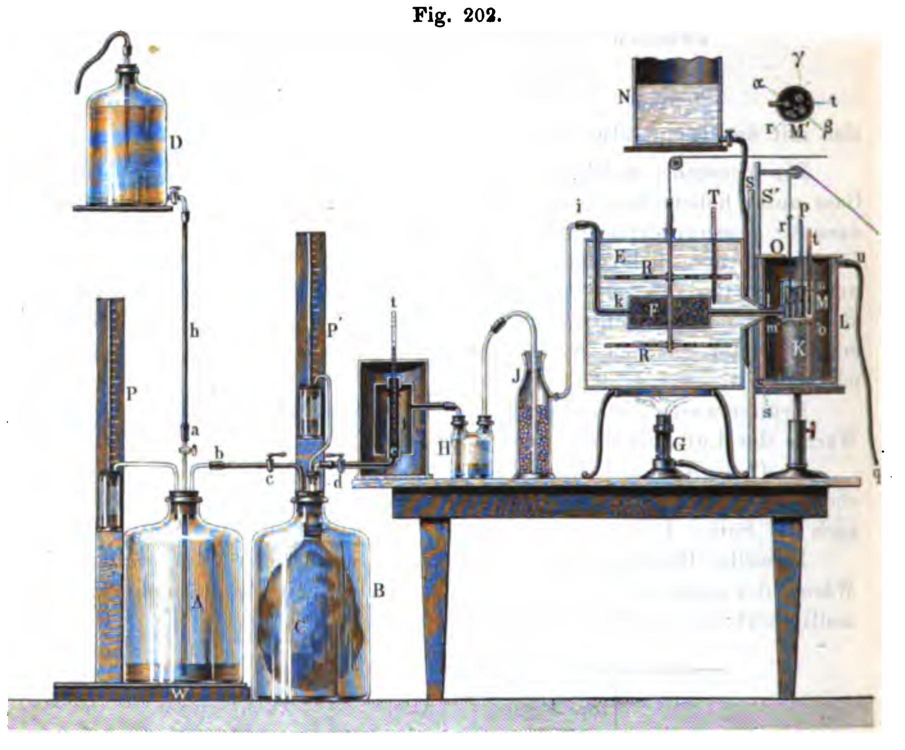
	Specifische Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
O	0·2175	16	3·4800
N	0·2438	14	3·4132
H	3·4090	1	3·4090

Eilhard Wiedemann hat in Pogg. Ann. Bd. 157, S. 1 einen Apparat zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase bei constantem Drucke beschrieben, welcher dem Régnault'schen an Genauigkeit nicht nachsteht und sich durch grössere Einfachheit und mindere Kostspieligkeit auszeichnet. Fig. 202 (a. f. S.) giebt eine schematische Durchschnittszeichnung desselben.

Das zu untersuchende getrocknete Gas wird zuerst in dem Kautschukballon *C*, von 20 l Inhalt, welcher innerhalb der Flasche *B* hängt, gesammelt. Indem man Wasser aus der Flasche *D* durch das Bleirohr *h* in die Flasche *A* fliessen lässt, wird Luft aus *A* nach *B* gedrängt und

hierdurch das Gas aus dem Ballon in die Reihe der übrigen Apparate getrieben. Die Flasche A steht auf einer Brückenwaage, von welcher

Fig. 202.



nur die Tragplatte W abgebildet ist und kann nach Abnahme der Verbindungen bei a und b gewogen werden. Die beiden Wassermanometer P und P' messen den Ueberdruck. Die Temperatur des Gases wird beim Durchgange durch e am Thermometer t gemessen. Man hat damit alle Daten, um die Quantität des aus dem Ballon C getriebenen Gases zu ermitteln.

Das durch e über f gegangene Gas durchstreicht, um die Schnelligkeit der Strömung beurtheilen zu können, das Schwefelsäure oder Quecksilber enthaltende Gefäss H, dann, um etwa mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, das mit Glasperlen angefüllte Glas J und gelangt sodann über i bei k in den Erhitzungsapparat F. Derselbe ist ein 4 cm weites, 11 cm langes, mit Kupferdrehspähnen ganz dicht angefülltes Kupferrohr, welches in Mitten des Wasser- oder Paraffinbades E befestigt ist. Dasselbe wird durch den Brenner G geheizt, durch den Rührapparat RR umgerührt und dessen Temperatur wird am Thermometer T abgelesen. Mit dieser Temperatur tritt das Gas bei l in ein kurzes Rohrstück aus Neusilber (wegen der geringern Wärmeleitungsfähigkeit) und bei m mit-

telst Korkverbindung in das Calorimeter *M*, welches vom Drahtkorb *k* getragen, mitten in einem Gefässe *L* steht, zwischen dessen doppelten Wänden Wasser circulirt. Das letztere fliesst aus *N* über *s* zu und über *u* bei *q* ab. Das Calorimeter selbst, von welchem bei *M'* ein Horizontaldurchschnitt gegeben ist, besteht aus einem cylindrischen Gefässe aus dünnem Silberblech von 5·5 cm Höhe, 4·2 cm Weite und 0·35 mm Wandstärke. In demselben stehen drei kleinere verticale Cylinder von 9 mm Weite und 41 mm Höhe, welche ganz mit Silberdrehspähnen angefüllt sind. Das Gas tritt bei *m* in den ersten dieser Cylinder *α* unten ein, steigt durch die Silberspähne auf, geht bei *n* oben in den zweiten Cylinder *β*, steigt hinab, gelangt dann bei *o* in den dritten nach rückwärts gelegenen Cylinder *γ* und gelangt durch die Röhre *p* ins Freie. Ein kleiner Rührer *r* und ein feines Thermometer *t* vervollständigen die Einrichtung des Calorimeters. Der Deckel *O* und die mit Stanniol überzogenen Schirme *S* und *S'* schützen dasselbe vor der strahlenden Wärme des Erhitzungsapparates.

Die Wirksamkeit des Apparates dürfte hiernach genügend verständlich sein. Wegen der Details und der Vorsichtsmaassregeln beim Versuche verweisen wir auf die Originalabhandlung. Das Wesentliche an der Methode ist einmal das dem Apparat von De la Roche und Berard nachgebildete, aber sinnreich verbesserte Gaszuführungsverfahren, dann insbesondere die Anwendung des mit guten, porösen Wärmeleitern gefüllten Gefässes *F* im Erhitzungsapparat und der ebensolchen Gefässe *α*, *β*, *γ* im Calorimeter.

Die von E. Wiedemann erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle mitgetheilt. Die erste, zweite und dritte Spalte enthalten die wahren specifischen Wärmen bei 0°, 100°, 200°, bezogen auf die Gewichtseinheit, die vierte giebt den Unterschied der wahren specifischen Wärme bei 0° und 200°, ausgedrückt in Procenten derjenigen bei 0°. Die fünfte, sechste und siebente Spalte enthalten die wahren specifischen Wärmen, bezogen auf die Volumeinheit, die der Volumeinheit Luft = 0·2389 gesetzt.

	Specifische Wärme gleicher Gewichte			
	bei 0°	bei 100°	bei 200°	Unterschied in Procenten
Luft	0·2389	„	„	0
Wasserstoff	3·410	„	„	0
Kohlenoxyd	0·2426	„	„	0
Kohlensäure	0·1952	0·2169	0·2387	22·28
Aethylen	0·3364	0·4189	0·5015	49·08
Stickoxydul	0·1983	0·2212	0·2442	23·15
Ammoniak	0·5009	0·5317	0·5629	12·38

	Specifische Wärme gleicher Volumina		
	bei 0°	bei 100°	bei 200°
Luft	0·2389	„	„
Wasserstoff	0·2359	„	„
Kohlenoxyd	0·2346	„	„
Kohlensäure	0·2985	0·3316	0·3650
Aethylen	0·3254	0·4052	0·4851
Stickoxydul	0·3014	0·3362	0·3712
Ammoniak	0·2952	0·3134	0·3318

70 **Die specifische Wärme der Gase bei constantem Volum.** Dieselbe ist direct nicht messbar, doch erhält man sie auf einem Umwege, indem man das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ bei constantem Druck und bei constantem Volum ermittelt und, da die specifische Wärme bei constantem Druck c_p bereits bekannt ist, daraus c_v ableitet.

Die Idee, die Wärmecapacität der Gase bei constantem Volumen zu ermitteln und sie mit ihrer Wärmecapacität bei constantem Drucke zu vergleichen, rührt von Laplace her.

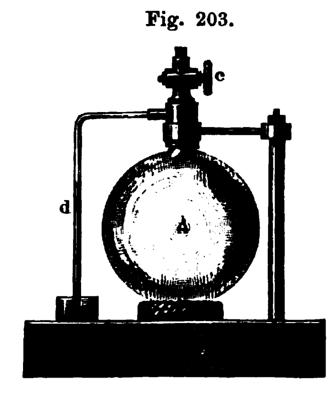
Nehmen wir an, Ein Kilogramm Luft von der Celsiustemperatur t, also von der absoluten Temperatur $t + 272{\cdot}6 = T$ werde bei constantem Drucke auf $T + 1$ Grad erwärmt. Die dazu nöthige Wärmemenge ist dann die „Wärmecapacität bei constantem Drucke", also $= c_p$. Drücken wir nachher die Luft wieder auf das ursprüngliche Volum zusammen, so steigt die Temperatur neuerdings um τ. Die Temperatur wäre also von vornherein von T an um $1 + \tau$ gestiegen, wenn man dieselbe Wärme derselben Luft bei constantem Volum zugeführt hätte. Die Wärmecapacitäten verhalten sich nun verkehrt wie die durch gleiche Wärmemengen hervorgebrachten Temperaturerhöhungen, also gilt:

$$c_p : c_v = 1 + \tau : 1 \quad \text{oder} \quad \frac{c_p}{c_v} = 1 + \tau \quad . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Wird Luft von T^0 bei constantem Druck um 1^0 erwärmt, so steigt das Volum ebenfalls im Verhältniss von $T : T : 1$, es nimmt also um $\frac{1}{T}$ des ursprünglichen Volums zu. Mithin ist also τ jene Temperatursteigerung, welche Luft von T^0 erfährt, wenn sie um $\frac{1}{T}$ ihres Volums comprimirt wird.

Um also x zu bestimmen, muss man Luft um einen bestimmten Betrag comprimiren und ihre augenblickliche erhöhte Temperatur messen, bevor sie durch Wärmeabgabe an die Umgebung vermindert wird. Dies ist nur dadurch schnell und sicher möglich, dass man diese Temperatur aus dem Drucke der Luft selbst ableitet. Es gelang dies den Physikern Clement und Desormes durch folgendes sinnreiche Verfahren. Der sehr grosse Ballon A, Fig. 203, ist bei c mit einem Hahn mit sehr weiter Bohrung, seitwärts mit einem Manometer d verbunden. Man verdünnt die im Ballon enthaltene trockene Luft, bis nach eingetretenem Temperaturgleichgewicht das Manometer eine Druckdifferenz $= h$ anzeigt, also der Druck im Innern $= b - h$ geworden ist, wo b den Barometerstand bedeutet. Dann öffnet man rasch den Hahn c und hält ihn nur so lange ($\frac{1}{2}$ Secunde ungefähr) offen, bis das Manometer Druckgleichheit mit der Atmosphäre anzeigt. Nach dem Schlusse des Hahns kühlt sich nun die Luft, deren absolute Temperatur von T auf $T + x$ erhöht worden war, wiederum auf T^0 ab, und es sinkt in Folge davon der Druck im Innern auf $b - h'$, indem das Manometer eine Höhe h' zeigt.

Fig. 203.



Bezeichnet man das Volum des Ballons mit V und berücksichtigt man, dass die von Aussen eintretende Luft, Atmosphärendruck, die Temperatur der Umgebung besitzt, so erhält man bezüglich des Volums, des Drucks und der Temperatur der ursprünglich im Ballon enthaltenen Luft folgende Zustände:

	Volum	Druck	Absolute Temperatur
I. Vor dem Oeffnen des Hahns	V	$b - h$	T
II. Im Momente des Schliessens des Hahns	V'	b	$T + x$
III. Nach Eintritt der ursprünglichen Temperatur . . .	V'	$b - h'$	T

Nach Mariotte's und Gay-Lussac's Gesetz folgt dann aus I und III

$$V(b - h) = V'(b - h'),$$

woraus dann

$$\frac{V - V'}{V} = \frac{h - h'}{b - h'}$$

erhalten wird; dies ist die Volumsverminderung im Verhältniss zum ursprünglichen Volum. Aus II und III folgt ferner:

$$\frac{b}{b-h'} = \frac{T+x}{T},$$

woraus

$$x = \frac{h'}{b-h'}\,T$$

als jene Temperatursteigerung erhalten wird, welche der Compression $\frac{h-h'}{b-h'}$ entspricht. Indem wir nun annäherungsweise die Temperatursteigerungen durch geringe Compressionen diesen letzteren proportional setzen, erhalten wir jene Temperatursteigerung τ, welche der Compression $\frac{1}{T}$ entspricht, durch folgende Proportion:

$$\frac{h'}{b-h'}\,T : \frac{h-h'}{b-h'} = \tau : \frac{1}{T},$$

woraus

$$\tau = \frac{h'}{h-h'},$$

also mit Rücksicht auf 1):

$$\frac{c_p}{c_v} = \tau + 1 = \frac{h}{h-h'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

folgt.

Dieses Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ wird gewöhnlich mit k bezeichnet.

Ein von Clement-Desormes angestellter Versuch ergab

$$h = 188\,\text{mm},\; h' = 49\,\text{mm},$$

also

$$k = \frac{188}{139} = 1{\cdot}356.$$

Masson fand nach dieser Methode $k = 1{\cdot}419$.

Die nach Gleichung 2) berechneten Werthe von k fallen aus zwei Gründen zu klein aus; einmal weil schon während des Einströmens der Luft eine merkliche Wärmemenge durch die Gefässwände weggenommen wird, wenn die Einströmungsöffnung nicht hinlänglich gross ist, um eine sehr rasche Ausgleichung des Druckes zu gestatten, dann aber ist die Gleichung 2) selbst nur eine Näherungsformel, welche nur dann nahezu richtige Werthe für k liefern kann, wenn die ursprüngliche Verdünnung der Luft gering, also h nur ein unbedeutender Bruchtheil des atmosphärischen Druckes ist.

Weisbach und Hirn änderten diese Methode dahin ab, dass sie die Luft in einem entsprechenden Gefässe comprimirten. Nachdem der Ueberdruck h der comprimirten Luft an einem Manometer beobachtet worden war, wurde eine grosse Ausströmungsöffnung momentan geöff-

net und beobachtet, um welche Höhe h' die Manometersäule wieder stieg, während die durch das rasche Ausströmen abgekühlte Luft sich allmälig wieder bis zur Temperatur der Umgebung erwärmte.

Bei diesen Versuchen war übrigens die Compression der Luft zu bedeutend, als dass man zur Berechnung von k die Näherungsgleichung 2) hätte gebrauchen können. Die ohne höhere Rechnung nicht ableitbare Gleichung, nach welcher hier k berechnet werden muss, ist

$$k = \frac{\log(B+h) - \log B}{\log(B+h) - \log(B+h')},$$

in welcher B den Barometerstand, h den Ueberdruck der comprimirten Luft und h' die Höhe bezeichnet, um welche die beim momentanen Ausströmen auf Null gesunkene Manometersäule wieder steigt, während die erkaltete Luft sich bis zur Temperatur der Umgebung erwärmt.

Bei einem von Hirn mit einem Gefäss von 10 l Inhalt angestellten Versuch waren die durch eine Säule von Schwefelsäurehydrat gemessenen Druckhöhen

$$B = 5{\cdot}469 \text{ m}$$
$$h = 3{\cdot}543$$
$$h_1 = 0{\cdot}808,$$

also

$$k = 1{\cdot}38.$$

Als Mittel aus vierzig derartigen Versuchen fand Hirn

$$k = 1{\cdot}3845.$$

Weisbach fand nach dieser Methode $k = 1{\cdot}4025$,
Cazin „ „ „ „ $k = 1{\cdot}41$,
Röntgen „ „ „ „ $k = 1{\cdot}4053$.

Röntgen wendete ein sehr grosses Gefäss von 70 l Inhalt an, bestimmte den Druck statt an einem Manometer mittelst eines eingesetzten gewellten Neusilberbleches, wie es an dem Aneroidbarometer in Verwendung kommt, dessen kleinste Bewegungen durch Spiegelablesung gemessen wurden und brachte eine Correction wegen der Wärmeausgleichung an den Wänden während des Ausströmens an. Der aus zehn solchen sehr gut übereinstimmenden Versuchen abgeleitete Mittelwerth für Luft $k = 1{\cdot}4053$ dürfte daher wohl der genaueste sein. Er stimmt auch mit einem aus der Schallgeschwindigkeit in der Luft ableitbaren Werthe sehr nahe überein, so dass wir den definitiven Werth

$$k = 1{\cdot}41$$

annehmen dürfen.

Die erwähnte Ableitung des Quotienten k aus der Schallgeschwindigkeit beruht auf der im 1. Bde. S. 420 unter 1) mitgetheilten Formel von Laplace

$$v = \sqrt{\frac{gh}{d}k},$$

woraus

$$k = \frac{v^2 d}{g h}$$

folgt.

In dieser Formel bedeuten: v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles, d das Gewicht der Luft im Verhältniss zum Quecksilber als Einheit, g die Acceleration der Schwere und h den Druck der Luft in Metern Quecksilbersäule.

Für 0° und 0·76 m Druck und mit Zugrundelegung des Régnault'schen Werthes $v = 330{\cdot}7$ m erhält man

$$k = \frac{(330{\cdot}7)^2 . \frac{1}{10466 \,.\, 82}}{9{\cdot}8088 \,.\, 0{\cdot}76} = 1{\cdot}40.$$

Da für Luft die specifische Wärme bei constantem Drucke $c_p = 0{\cdot}2375$ beträgt, so erhält man daraus die specifische Wärme für constantes Volum

$$c_v = \frac{0{\cdot}2375}{1{\cdot}4} = 0{\cdot}1690.$$

Für andere Gase als Luft benutzten Cazin und Röntgen ebenfalls die verbesserte Methode von Clement und Desormes. Dulong, Masson, sowie neuerdings Kundt dagegen verfuhren nach der akustischen Methode, indem sie nach verschiedenen Verfahrungsweisen die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Schalles in den Gasen ermittelten und daraus den Quotienten k berechneten.

Die nachfolgende Tabelle giebt einige der erhaltenen Resultate.

Werthe von $k = \frac{c_p}{c_v}$.

Gas	Dulong*)	Masson*)	Cazin	Röntgen
Sauerstoff	1·402	1·405	1·410	—
Stickstoff	—	1·405	1·410	—
Wasserstoff	1·394	1·405	1·410	1·385
Kohlensäure	1·326	1·278	1·291	1·305

*) Diese Zahlen sind auf Röntgen's Werth für Luft reducirt.

An die Bestimmung der specifischen Wärme der Gase würde sich die der Dämpfe reihen, da jedoch die darauf bezüglichen experimentellen Methoden die Kenntniss der Verdampfungswärme voraussetzen, so müssen wir diesen Gegenstand auf eine spätere Stelle aufsparen.

71 **Bestimmung der Schmelzwärme.** Beschränken wir uns zunächst auf solche Körper, deren Schmelzprocess nach der im §. 28 dargestellten idealen Weise vor sich geht, bei welchen also während der ganzen Dauer des Schmelzens dieselbe Schmelztemperatur herrscht und bei welchen die specifischen Wärmen im festen und im flüssigen Zustand jede für sich constant sind, also mit der Temperatur sich nicht ändern. In diesem Falle ist es ganz leicht, nach denselben Methoden, nach welchen man die specifischen Wärmen misst, auch die Schmelzwärme zu bestimmen.

Man erhitzt eine gewogene Menge P des Körpers auf eine Temperatur t, welche höher ist, als die Schmelztemperatur θ und kühlt denselben im Wassercalorimeter ab, bis zu einer Temperatur τ', welche niedriger ist, als die Schmelztemperatur θ. Ist der Wasserwerth des Calorimeters sammt Zugehör gleich W, die Anfangstemperatur desselben gleich τ, die specifische Wärme des Körpers im festen Zustande $= c$, im geschmolzenen $= c'$, bezeichnen wir ferner die Schmelzwärme mit σ, so gilt für die ins Calorimeter übergeführte Wärme offenbar folgende Gleichung:

$$P c' (t - \theta) + P \sigma + P c (\theta - \tau') = W (\tau' - \tau) \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Es ist nämlich $P c' (t - \theta)$ die Wärme, welche der geschmolzene Körper abgiebt, während er bis zum Erstarrungspunkt θ abgekühlt wird;

es ist ferner $P \sigma$ die Wärme, welche der geschmolzene Körper abgiebt, während er erstarrt;

" " " $P c (\theta - \tau)$ die Wärme, welche der erstarrte Körper abgiebt, während er vom Erstarrungspunkt θ bis auf τ' abgekühlt wird;

es ist endlich $W (\tau' - \tau)$ die Wärme, welche das Calorimeter aufnimmt, während es von τ auf τ' erwärmt wird.

Aus 1) ergiebt sich dann:

$$\sigma = \frac{W}{P} (\tau' - \tau) - c' (t - \theta) - c (\theta - \tau').$$

Diese Methode setzt also die Kenntniss von c und c' voraus. Sind dieselben noch nicht bekannt, so lassen sie sich leicht durch zwei weitere Versuche bestimmen. Man macht also dann im Ganzen drei Versuche mit drei verschiedenen Anfangstemperaturen des zu untersuchenden Körpers.

t' sei eine ziemlich hohe Temperatur über dem Schmelzpunkte;
t " " wenig höhere Temperatur als der Schmelzpunkt;
θ sei die Schmelz- oder Erstarrungstemperatur;
t_1 sei eine wenig tiefere Temperatur als der Schmelzpunkt;

τ', τ'_1, τ'_2 sei die viel tiefere End- } Temperatur des Calorimeters,
τ, τ_1, τ_2 sei die noch tiefere Anfangs- } beim ersten, zweiten und dritten Versuche.

Beim ersten Versuche wird der geschmolzene Körper mit der Temperatur t' eingetaucht; es gilt dann:

$$Pc' (t' - \theta) + P\sigma + Pc (\theta - \tau') = W (\tau' - \tau).$$

Beim zweiten Versuche wird der geschmolzene Körper mit der Temperatur t eingetaucht; man hat:

$$Pc' (t - \theta) + P\sigma + Pc (\theta - \tau'_1) = W (\tau'_1 - \tau_1).$$

Beim dritten Versuche wird der erstarrte Körper mit der Temperatur t_1 eingetaucht; diesmal gilt:

$$Pc (t - \tau'_2) = W (\tau'_2 - \tau_2).$$

Der letzte Versuch liefert direct den Werth von c; substituirt man diesen in der ersten und zweiten, so eliminirt man durch Subtraction derselben σ und erhält c', endlich erhält man σ selbst, indem man die gefundenen Werthe von c und c' in eine der ersten beiden Gleichungen substituirt.

Bei der praktischen Ausführung sind dieselben Vorsichtsmaassregeln und Correctionen anzuwenden, welche wir in den Paragraphen 57 bis 59 besprochen haben.

Die eben beschriebene Methode lässt unter Umständen mehrere Modificationen zu. So kann man vor Allem statt des Wassercalorimeters auch das Bunsen'sche Eiscalorimeter oder das Quecksilbercalorimeter von Favre und Silbermann benutzen, um die übertragenen Wärmemengen zu messen. Ferner kann man, wenn auch minder genau, so verfahren, dass man in einem ersten Versuche den Körper in geschmolzenem, in einem zweiten in erstarrtem Zustande, jedoch beide Male bei derselben Temperatur θ, welche gleich dem Schmelzpunkte ist, anwendet.

Die Differenz der übertragenen Wärmemengen bei Erlangung derselben Endtemperatur giebt, auf die Gewichtseinheit reducirt, direct die Schmelzwärme, ohne dass die specifischen Wärmen bekannt zu sein brauchen.

Bei Körpern mit sehr niedrigem Schmelzpunkte wird man umgekehrt verfahren, indem man sie im erstarrten Zustande ins Calorimeter bringt und in demselben schmelzen lässt.

Bei Körpern, die, in Glasgefässe eingeschlossen, leicht Unterkühlung bis zur Anfangstemperatur des Calorimeters vertragen, ohne sofort zu erstarren, kann die Untersuchung in folgender Weise vereinfacht werden. Man bringt die Substanz in eine Glaskugel mit angesetzter Glasröhre, welche als Stiel dient, schmilzt sie, verschliesst die Oeffnung und lässt langsam erkalten. Dann taucht man die Kugel in das gefüllte Calorimeter, wo sie unter Rühren so lange verweilt, bis man überzeugt sein

darf, dass Alles dieselbe Temperatur angenommen hat. Nun öffnet man die Röhre, bringt ein Splitterchen eines Krystalls der Substanz hinein, wodurch die Erstarrung eingeleitet wird und führt den Versuch ähnlich wie bei der Bestimmung der specifischen Wärme zu Ende. Ist P die Menge der Substanz, c ihre specifische Wärme in festem Zustande, τ die Anfangs-, τ' die (corrigirte) Endtemperatur des Calorimeters, W der Wasserwerth desselben inclusive dem des eintauchenden Glases, so ist $W(\tau' - \tau)$ die beim Erstarren frei gewordene Wärme. Zieht man von derselben den Antheil $Pc\,(\tau' - \tau)$ ab, welcher zur Erwärmung der Substanz von τ auf τ' gedient hat, so erhält man für den bei τ^0 stattfindenden Uebergang der Substanz aus dem geschmolzenen Zustande in den festen Zustand die Wärmemenge

$$P\sigma = W(\tau' - \tau) - Pc\,(\tau' - \tau),$$

also

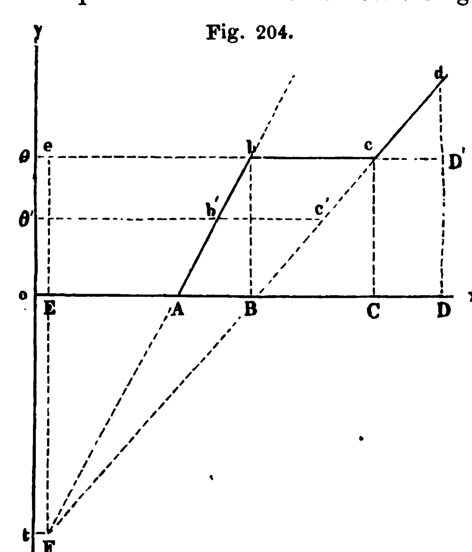
$$\sigma = \frac{(W - Pc)\,(\tau' - \tau)}{P} = \text{der Schmelzwärme für } \tau^0.$$

Es fragt sich nun, ob diese so gefundene Schmelzwärme dieselbe ist, wie diejenige, welche bei der eigentlichen Schmelz- und Erstarrungstemperatur θ beobachtet worden wäre. Dies führt uns überhaupt zur Untersuchung der Frage, ob der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand oder umgekehrt bei allen Temperaturen gleich viel Wärme verbraucht oder in Freiheit setzt.

Dass dies im Allgemeinen nicht der Fall ist, lässt sich leicht aus folgender graphischer Darstellung ersehen.

Es sei $Abcd$ (Fig. 204) die Temperaturcurve eines Körpers, dessen Schmelzprocess in idealer Weise vor sich geht. Die auf der Abscissenaxe aufgetragenen Abstände bedeuten also zugeführte Wärmemengen, die Ordinaten die dadurch erreichten Temperaturen über 0° C. In A hat der Körper 0°; nach Zufuhr der Wärmemenge AB steigt seine Temperatur bis zur Höhe der Schmelztemperatur $Bb = \theta$. Nach weiterer Zufuhr der Wärmemenge BC ist das Schmelzen beendet, die Temperatur Cc immer noch $= \theta$. Weitere Wärmezufuhr CD steigert nun die Temperatur bis zur Höhe $Dd = t^0$.

Fig. 204.



Es ist dann:

$\frac{AB}{Bb} = c$ die specifische Wärme des Körpers im festen Zustande;

$\frac{CD}{D'd} = c'$ die specifische Wärme des Körpers im flüssigen Zustande;

$BC = bc = \sigma$ die Schmelzwärme des Körpers bei der Temperatur θ.

Wenn man nun aber die Aenderung des Aggregatzustandes bei einer andern Temperatur z. B. θ' zu Stande bringt, so stellt nicht mehr bc, sondern $b'c'$ die Grösse der Schmelzwärme vor. Falls nun nicht die beiden specifischen Wärmen im festen und geschmolzenen Zustande gleich gross, also die Linien Ab und cd parallel sind, so muss die Schmelzwärme verschieden gross ausfallen, ja es muss eine Temperatur t geben, für welche sie gleich 0 wird. Dieser Temperatur entspricht offenbar die Ordinate des Durchschnittspunktes F der verlängerten Geraden bA und dc.

Der algebraische Zusammenhang zwischen der Schmelzwärme σ, den beiden specifischen Wärmen c und c', der normalen Schmelztemperatur θ und jener Temperatur t, für welche $\sigma = 0$ wird, lässt sich aus der Figur leicht folgendermaassen entwickeln.

Zunächst gelten die Proportionen

$$\frac{eb}{eF} = \frac{AB}{Bb} = c \text{ und } \frac{ec}{eF} = \frac{cD'}{D'd} = c'.$$

Berücksichtigt man nun, dass

$$eF = \theta + t, \quad ec = eb + \sigma,$$

so findet man

$$eb = c\,(\theta + t), \quad eb + \sigma = c'\,(\theta + t),$$

woraus

$$\sigma = (\theta + t)\,(c' - c) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

folgt.

Es ist nun von Person (*Annales de chim. et de physique* 3. *Série T. XXI, XXII, XXVII*) darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Temperatur t für eine grössere Anzahl von nichtmetallischen Körpern gleich gross und zwar nahe $= 160^0$ unter Null beträgt. Setzt man also für t in 2) den Werth 160 und für θ, c' und c die zugehörigen Werthe unter, so erhält man einen theoretischen Werth von σ, dessen nahe Uebereinstimmung mit dem direct beobachteten die Richtigkeit der Person'schen Regel, d. h. die Richtigkeit der Gleichung:

$$\sigma = (\theta + 160)\,(c' - c)$$

beurtheilen lässt. Die nachfolgende Tabelle von Person zeigt dieses:

Substanz	Normaler Schmelzpunkt	Specifische Wärme		Schmelzwärme	
		im festen Zustande	im flüssigen Zustande	beobachtet	berechnet
	θ	c	c'	σ	$(\theta+160)\ (c'=c)$
Wasser (Eis) . .	0^0	0·504	1·000	79·25	79·20
Phosphor	44·2	0·179	0·204	5·03	5·23
Schwefel	115·2	0·203	0·234	9·37	9·35
Natronsalpeter .	310·5	0·278	0·413	62·97	63·40
Kalisalpeter . . .	339·0	0·239	0·332	47·37	46·46
Chlorcalcium mit 8 Aeq. Wasser .	28·5	0·345	0·555	40·70	39·58
Phosphorsaures Natron mit 25 Aeq. Wasser .	36·4	0·401	0·747	66·80	66·48

Die Person'sche Regel trifft insbesondere bei den Metallen nicht zu, da deren specifische Wärmen in beiden Zuständen sich nur wenig von einander unterscheiden, so dass die Grösse $(c' - c)$ sehr klein, mithin t sehr gross ausfällt. Aber auch bei manchen Salzen gilt dieselbe nicht, wie aus Messungen hervorgeht, die A. von Trentinaglia (Sitzungsber. der Wien. Akad. Bd. LXXII) in meinem Laboratorium am unterschwefligsauren Natron angestellt hat, dessen Schmelzwärme aus der specifischen Wärme nach Person's Formel zu 21·06 berechnet und zu 37·6 durch den Versuch bestimmt wurde.

Person fand für die Schmelzwärme einiger Metalle nachfolgende Werthe:

Metalle	Normaler Schmelzpunkt	Schmelzwärme
Zinn	237·7	14·252
Wismuth	266·8	12·640
Blei	326·2	5·369
Zink	415·3	28·13
Silber	—	21·07
Quecksilber	—	2·83

Die theoretischen Erörterungen, welche Person an diese Daten knüpfte, müssen wir hier übergehen.

Besonders wichtig ist die Schmelzwärme des Eises. Sie wurde gemessen durch die Temperaturerniedrigung, welche das Wasser eines Calorimeters erfährt, wenn darin gewogene Mengen Eis von 0° geschmolzen werden. Auf diese Weise fanden:

Wilke	die Schmelzwärme	= 72
Lavoisier und Laplace	„ „	= 75
Gadolin	„ „	= 81·19
De la Provostage und Desains	„ „	= 79·25
Régnault	„ „	= 79·25
Person	„ „	= 79·20
Hess	„ „	= 80·34
Bunsen	„ „	= 80·25.

Die Abweichungen rühren theils von Versuchsfehlern, theils von abweichenden Annahmen über die mittlere specifische Wärme des Wassers und die Definition der Wärmeeinheit her.

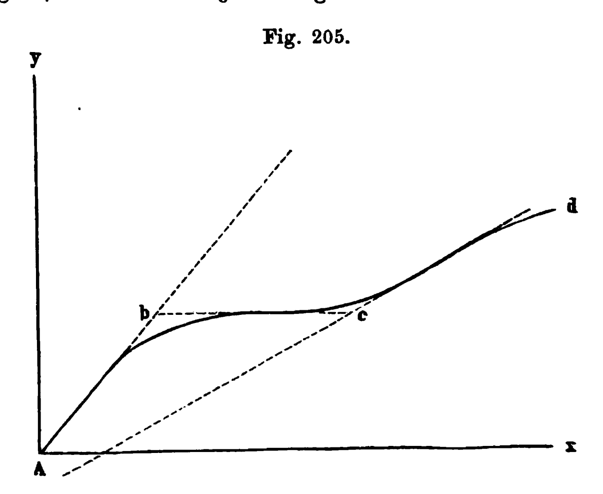
O. Pettersson (Wiedem. Beibl. II, 399) hat unter besonderen Vorsichtsmaassregeln Wasser unter Null zum Erstarren gebracht und die freiwerdende Erstarrungswärme, welche gleich ist der Schmelzwärme, bestimmt:

$$\text{bei } -2{\cdot}80^0 \text{ bis } -1{\cdot}11^0 = 77{\cdot}71,$$
$$\text{„ } -5{\cdot}00^0 \text{ „ } -4{\cdot}30^0 = 76{\cdot}60,$$
$$\text{„ } -6{\cdot}62^0 \text{ „ } -5{\cdot}21^0 = 75{\cdot}99.$$

Wir haben bisher immer vorausgesetzt, dass der Schmelzprocess ein idealer sei und dass jede der beiden specifischen Wärmen constant sei.

Schwieriger, ja ganz unbestimmt wird die Frage nach der Grösse der Schmelzwärme, wenn der Schmelzprocess nach einer der anderen Weisen vor sich geht, welche wir im §. 28 dargestellt haben. Es stelle wieder Ad

Fig. 205.



(Fig. 205) die Temperaturcurve eines solchen schmelzenden Körpers vor. Je nachdem man die Lage der Geraden Ab und cd wählt und je nach der Höhe, die man für den Schmelzpunkt annimmt, fällt die Schmelzwärme bc verschieden gross aus. Sie lässt sich überhaupt von der specifischen Wärme, d. i. von jener, die zur Erhöhung der Temperatur dient, nicht absondern. Dies ist besonders bei denjenigen Körpern der Fall, welche vor dem Schmelzen erweichen (Wachs, Fette etc.). Bei diesen Körpern kann man also nur die Gesammtwärme bestimmen, welche man braucht, um sie von einer bestimmten Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes auf eine bestimmte Temperatur oberhalb des letzteren zu bringen.

Gesammtwärme des Dampfes und Verdampfungswärme. 72

Gesammtwärme des Dampfes λ bei t^0 und p Druck nennt man die ganze Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 kg einer tropfbaren Flüssigkeit von 0^0 bei constantem Drucke p in gesättigten Dampf von t^0 zu verwandeln.

Diese Gesammtwärme besteht zunächst aus zwei Theilen, der Flüssigkeitswärme q und der Verdampfungswärme r.

Die Flüssigkeitswärme q ist jene Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Flüssigkeit von 0^0 bis zur Verdampfungstemperatur t zu erwärmen.

Die (totale) Verdampfungswärme r ist jene Wärme, welche die tropfbare Flüssigkeit von t^0 in gesättigten Dampf von t^0 verwandelt und dabei zugleich die äussere Arbeit leistet, die mit der Volumvermehrung unter dem constanten Drucke p verbunden ist.

Die Verdampfungswärme r zerfällt demnach wieder in zwei Theile, in die innere Verdampfungswärme ϱ, welche nur zur Aenderung des Aggregatzustandes dient und im gebildeten Dampfe aufgespeichert oder latent bleibt, einerseits und in die äussere Verdampfungswärme ψ, welche zur Erzeugung der äussern Arbeit verbraucht wird, also überhaupt nicht mehr im Dampfe vorhanden ist.

Dampfwärme i nennt man die Summe von Flüssigkeits- und innerer Verdampfungswärme $q + \varrho$. Der Zusammenhang dieser Grössen lässt sich durch nachfolgendes Schema darstellen:

Gesammtwärme λ

Flüssigkeitswärme q + Innere Verdampfungswärme ϱ + Aeussere Verdampfungswärme ψ

Dampfwärme i (= Flüssigkeitswärme q + Innere Verdampfungswärme ϱ)

Totale Verdampfungswärme r (= Innere Verdampfungswärme ϱ + Aeussere Verdampfungswärme ψ).

Wir haben es hier nur mit der Gesammtwärme λ und der (totalen) Verdampfungswärme r zu thun. Ein Vorlesungsexperiment zur angenäherten Bestimmung der Verdampfungswärme haben wir schon im §. 46 beschrieben.

Die ältesten derartigen Bestimmungen von Black waren nicht sehr genau, da man damals gewisse Fehlerquellen noch nicht zu vermeiden verstand.

Eine sehr gründlich durchgeführte Arbeit über die Verdampfungswärme der Dämpfe hat Brix in Berlin gemacht (Pogg. Ann. Bd. LV). In Fig. 206 ist der Apparat dargestellt, den er zu seinen Versuchen anwendete. Als Kühlraum diente ein cylindrisches Blechgefäss *A*, dessen Basis ungefähr 8 cm Durchmesser hatte und welches auch ungefähr 8 cm hoch war; die in einer kleinen Retorte *R* entwickelten Dämpfe wurden, nicht wie gewöhnlich in einem Schlangenrohre, sondern in einem cylindrischen hohlen Gefässe *B*, von ringförmiger Basis, condensirt, dessen innerer Raum durch eine Röhre *L* mit der äusseren Luft in Verbindung war, so dass die durch die Wärme verdrängte Luft hier austreten konnte. Das Kühlgefäss wurde mit einer gewogenen Quantität Wasser gefüllt, dessen Temperatur man stets an einem in der Mitte des ganzen Apparates angebrachten Thermometer ablesen konnte. In dem Raume zwischen der Vorlage *B* und der Wand des äusseren Gefässes *A* befand sich eine horizontal liegende Metallscheibe *C*, welche vermittelst eines verticalen Drahtes sich selbst parallel auf und ab bewegt werden konnte; dadurch wurde das Kühlwasser in steter Bewegung erhalten und eine möglichst gleichförmige Vertheilung der Wärme in demselben bewirkt.

Fig. 206.



Bei dem Versuche ruhte der Apparat auf drei hölzernen Füsschen, welche ihn nur in wenigen Punkten berührten; gegen die Wärme, welche vom Beobachter und der kleinen Weingeistlampe, durch welche die Flüssigkeit in der Retorte *R* ins Kochen gebracht wurde, ausstrahlte, war er durch Schirme von Holz und Pappe geschützt.

Um zu verhüten, dass das Kühlgefäss Wärme an die umgebende Luft verliert, wandte Brix den Rumford'schen (§. 58) Kunstgriff an.

Es lässt sich nämlich hier wohl annehmen, dass der Apparat während der ersten Hälfte des Versuchs eben so viel Wärme von der Luft empfing, als er in der zweiten Hälfte verlor. Die übrigen Vorsichtsmaassregeln, welche Brix anwandte, um möglichst genaue Resultate zu erhalten, können hier nicht weiter erläutert werden.

Die übergegangene Flüssigkeit selbst wurde nicht gewogen, sondern der Gewichtsverlust, den sie in der Retorte *R* während des Versuchs erlitten hatte, bestimmt. Man kannte also die Quantität der überdestillirten Flüssigkeit, man wusste, welche Temperaturerhöhung die bei ihrer Verdichtung frei werdende Wärme in einer bekannten Wassermasse hervorgebracht hatte, und konnte daraus die Verdampfungswärme der Dämpfe berechnen.

Folgendes sind die Werthe, welche Brix nach dieser Methode für die latente Wärme des Dampfes mehrerer Flüssigkeiten fand:

Wasser	540
Alkohol	214
Schwefeläther	90
Terpentinöl	74
Citronenöl	80.

Diese Werthe sind immer das Mittel aus mehreren wenig von einander abweichenden Resultaten.

Despretz, welcher ebenfalls recht genaue Versuche über diesen Gegenstand gemacht hatte, giebt folgende Werthe an:

Wasser	531
Alkohol	208
Schwefeläther	97
Terpentinöl	77.

Rumford fand den Werth 557, Dulong 543.

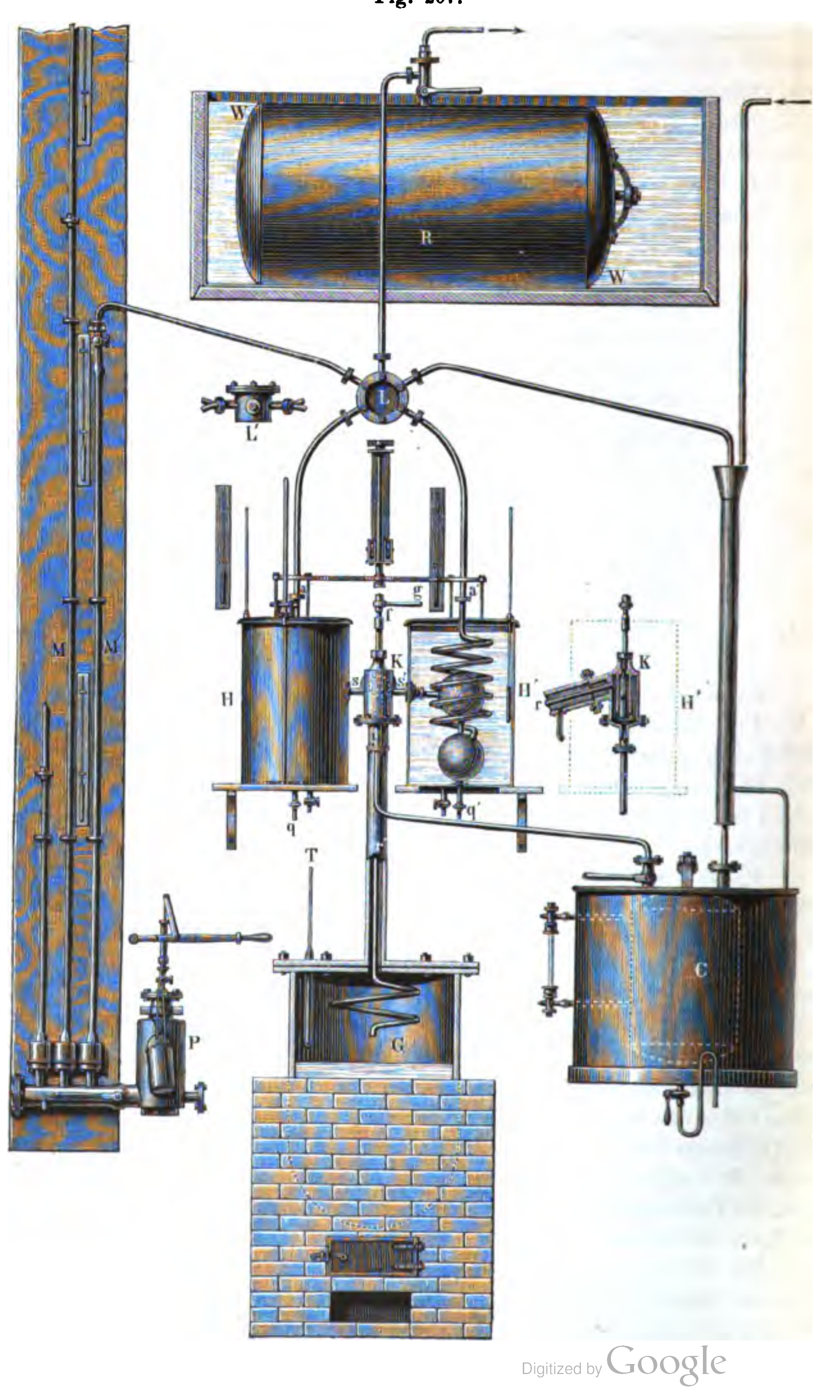
Alle diese Werthe gelten nur für 760 mm Druck, also auch nur für die normalen Siedepunkte der einzelnen Flüssigkeiten. Beobachtungen für verschiedene Drucke und Temperaturen wurden zuerst von Southern und Pambour angestellt, ohne übereinstimmende Resultate zu erzielen.

Endlich hat Régnault, welcher sich schon so viele Verdienste um die Wärmelehre erworben hat, auch über diesen Gegenstand gründliche Untersuchungen angestellt.

Die von ihm (Pogg. Annal. LXXVIII, *Mémoires de l'academie des sciences*, *XXI*, 1847) angewandte Methode unterscheidet sich im Princip nicht von derjenigen, welche Brix angewandt hat, nur waren die einzelnen Theile der Apparate weit grossartiger ausgeführt, es war dafür gesorgt, dass Verdampfung und Condensation nicht allein unter dem Druck der Atmosphäre, sondern auch theils unter geringerem, theils unter höherem Druck vor sich gehen konnte; ferner hat er im Gang der Versuche einige Vervollkommnungen eingeführt, welche den Zweck hatten, die Fehlerquellen möglichst zu vermindern und besser in Rechnung bringen zu können.

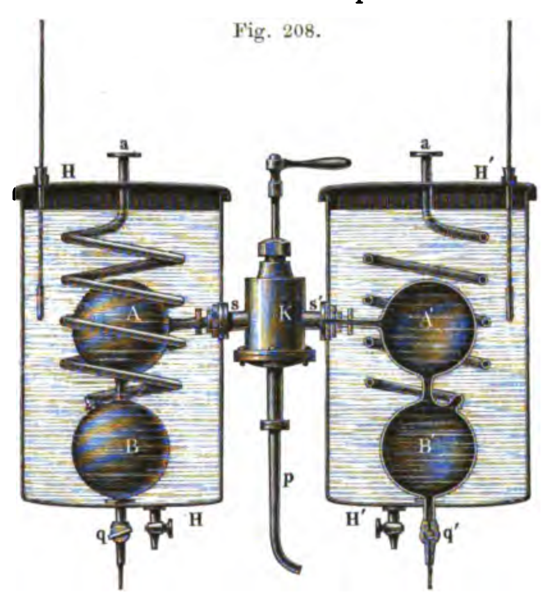
Fig. 207 (a. f. S.) giebt eine schematische Abbildung des sehr umfangreichen Apparates, Fig. 208 und Fig. 209 (auf S. 365) eine in grösserem Maassstabe ausgeführte Abbildung einzelner Theile desselben.

Fig. 207.



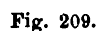
Der Dampf wurde in einem Kessel G von 300 l Inhalt, in welchen 150 l Wasser eingefüllt waren, entwickelt und durch ein 35 mm weites kupfernes Rohr r zu der Dampfkammer K geleitet. Dieses Zuleitungsrohr r mündet auf der Rückseite der Dampfkammer K in dieselbe ein

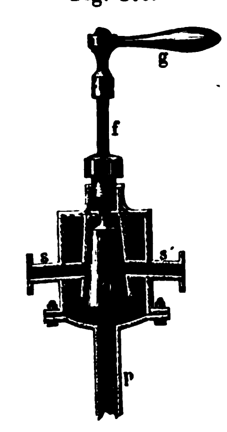
Fig. 208.



und ist bis dahin von einem weiteren Dampfrohr r' umgeben, wodurch Condensation verhindert wird. Dieser äussere Dampfraum communicirt mit dem Condensator C.

Aus der Dampfkammer K gelangt der Dampf entweder durch das mittelst eines Hahnes verschliessbare Rohr p in den Condensator C oder, je nachdem ein im Innern von K befindlicher, eigenthümlich construirter Vertheilungshahn gestellt ist, in das Calorimeter H auf der linken, oder in das ganz gleich construirte Calorimeter H' auf der rechten Seite.


Fig. 209.



Wenn das Rohr p geschlossen und der Vertheilungshahn in K so gestellt ist, dass der Dampf in das Calorimeter H einströmt, so gelangt er zunächst in die kupferne Hohlkugel A und wird theils hier, theils in der Hohlkugel B oder endlich in dem an B sich ansetzenden und bei a mündenden Schlangenrohre condensirt.

Um nun Verdampfung und Condensation unter beliebigem Drucke vor sich gehen zu lassen, ist folgende Einrichtung getroffen. Mittelst der Luftkammer L, welche der grösseren

Uebersichtlichkeit wegen wie von oben gesehen gezeichnet ist (sie erscheint daneben in richtiger perspectivischer Ansicht), werden fünf Theile des ganzen Apparates mit einander in Communication gesetzt, so dass in ihnen überall der gleiche Druck herrschen muss; diese Theile sind: Das Calorimeter *H* links, das Calorimeter *H'* rechts, das Manometer *M' M*, der Condensator *C* und das grosse Luftreservoir *R*, welches durch eine Luftpumpe mit Luft beliebiger hoher oder niedriger Spannung gefüllt werden kann.

Das Manometer *M' M* war ein offenes Quecksilbermanometer von bedeutender Höhe, in welches das Quecksilber aus dem gusseisernen Gefässe mittelst einer Pumpe *P* gepresst werden konnte. Die Manometerröhre *M* aus mehreren Glasröhren zusammengefügt, war innerhalb eines Thurmes an einem starken Mastbaume befestigt. Die Quecksilberhöhe wurde von dem auf einer Fahrbühne auf- und absteigenden Beobachter mittelst Kathetometers abgelesen.

Das Luftreservoir *R*, 600 l fassend, lag in einem Wasserreservoir *W W*, um constante Temperatur zu behalten. Alle Theile des Apparates waren so stark construirt, dass sie einen Druck von 20 Atmosphären aushalten konnten. Ausserdem war noch eine in der Figur nicht abgebildete Messvorrichtung vorhanden, um das Wasser des Calorimeters genau messen und zufliessen lassen zu können. Die Menge desselben betrug nahe 65 kg, der Wasserwerth der Metalltheile 1482·8 g.

Die Versuche wurden nun in folgender Weise angestellt:

Handelt es sich zunächst um Bestimmungen beim Atmosphärendrucke, so wird die Verbindung des Reservoirs *R* mit der freien Atmosphäre hergestellt, die beiden Calorimeter werden mit der gleichen Wassermenge gefüllt und der Vertheilungshahn so gestellt, dass der Dampf in den Condensator *C* geht. Nun wird während einiger Zeit der Anstieg der Thermometer in den Calorimetern beobachtet. Hierauf stellt man den Vertheilungshahn so, dass der Dampf in das Calorimeter *H* geht, während *H'* geschlossen bleibt. Nachdem die Temperatur in *H* um eine Anzahl Grade gestiegen, wird der Dampf wieder nach dem Condensator geführt und wiederum die Thermometer beobachtet.

Die Erwärmung des Calorimeters *H* erfolgt nun theils durch die Condensation des Dampfes, theils durch die Wärmeleitung längs der metallenen Verbindungsröhren. Die letztere Wärmezufuhr findet nun für das Calorimeter *H'* allein statt und kann demnach auf diese Weise gemessen und von der ganzen Wärmezufuhr in *H* in Abrechnung gebracht werden. Die Vor- und Nachperiode hat denselben Zweck wie bei calorimetrischen Messungen überhaupt, nämlich die Ermittelung der Wärmeverluste an die Umgebung respective die Correction der Endtemperatur der beiden Calorimeter. Nach dem Versuche lässt man das verdichtete Wasser durch den Hahn *q* ab, bestimmt sein Gewicht und seine Temperatur, welche von der Endtemperatur des Calorimeters ein wenig abweicht und hat nun alle Daten zur Berechnung. Ist *w* der für beide

Calorimeter gleiche Wasserwerth derselben, die Anfangstemperatur beider $= \tau$, die corrigirte Endtemperatur τ_1 und τ_2, so ist $w(\tau_1 - \tau)$ die ganze Wärmeaufnahme in H, $w(\tau_2 - \tau)$ in H', die Differenz beider $= w(\tau_1 - \tau_2)$ ist die durch Condensation des Dampfes übergeführte Wärme. Ist ferner P das Gewicht des condensirten Wassers, t seine Siedetemperatur, t' seine Endtemperatur, r die Verdampfungswärme, so hat der Dampf abgegeben die Wärmemenge

$$Pr + P(t - t') = w(\tau_1 - \tau_2),$$

woraus r zu berechnen ist.

Da es nicht möglich war, beide Calorimeter vollständig gleich zu construiren, so wurde durch wechselnden Gebrauch beider und Mittelnahme dieser Fehler eliminirt. Régnault erhielt so aus 38 Versuchen für die Gesammtwärme des Wasserdampfes von 100°:

im Mittel	636·67
im Maximum	638·4
im Minimum	635·6

Zu Versuchen unter höherem Drucke wurde der Luftbehälter R mit einer Compressionspumpe verbunden und die Luft bis zum gewünschten Druck, der am Manometer abgelesen wurde, comprimirt. Bis zu zehn Atmosphären gelang es so ganz leicht, nach derselben Methode zu experimentiren. Bei höheren Drucken wurden die Versuche zwar schwierig, gelangen jedoch noch bis zu vierzehn Atmosphären. Es wurden bei höherem Drucke im Ganzen 73 Bestimmungen gemacht.

Bei den Versuchen unter 1 Atmosphäre Druck wurde die Compressionspumpe durch eine Verdünnungspumpe ersetzt. Als Endtemperatur des Wassers wurde die des Calorimeters angenommen, da sie diesmal nicht direct bestimmt werden konnte. Wegen des stossweisen Siedens schwankten die Temperaturen im Kessel und waren daher diese Versuche weniger genau. Es wurden deren zwischen 0·64 und 0·22 Atmosphären 23 angestellt.

Endlich verfuhr Régnault bei diesen niedrigeren Drucken noch nach einer ganz abweichenden Methode, welche als eine Umkehrung der eben beschriebenen angesehen werden kann. Er brachte innerhalb eines Calorimeters eine gewisse Menge Flüssigkeit zur Verdampfung und ermittelte die dadurch erfolgte Wärmeentziehung. Wir übergehen die nähere Beschreibung dieser letzteren Versuche und theilen in nachfolgender Tabelle einige der von Régnault für Wasserdampf erhaltenen Werthe mit.

Spannung des Dampfes	Temperatur des Dampfes	Gesammt-wärme λ	Ver-dampfungs-wärme r
170·91 mm	63·02	625·5	562·5
369·80	81·03	628·8	547·8
760·00	100·00	636·67	536·67
1448·17	119·25	642·3	523·00
2285·26	134·4	649·0	514·6
3042·51	144·3	649·7	505·4
3883·14	153·5	650·1	496·6
4643·15	160·3	653·1	492·8
6127·67	171·6	655·5	483·9
8056·49	183·2	662·4	479·2
10354·84	194·8	666·0	471·2

Durch diese Zahlen werden zwei ältere Ansichten widerlegt. Watt hatte angenommen, dass die Gesammtwärme λ eine constante Zahl sei, Southern dagegen schloss aus seinen Versuchen, dass die Verdampfungswärme r constant sei. Beides ist nach Régnault's Versuchen nicht der Fall. Aus denselben lässt sich die empirische Formel

$$\lambda = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305\,t \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

ableiten, worin λ die Gesammtwärme, t die Temperatur, bei welcher die Verdampfung stattfindet, bedeuten.

Setzt man die specifische Wärme des Wassers constant gleich Eins, so erhält man die Verdampfungswärme r, indem man von λ die Flüssigkeitswärme $q = t$ abzieht, also

$$r = 606{\cdot}5 - 0{\cdot}695\,t.$$

Berücksichtigt man aber die Aenderung der specifischen Wärme, so hat man statt t den Werth der Flüssigkeitswärme

$$q = t + 0{\cdot}00002\,t^2 + 0{\cdot}000000\,t^3$$

in Abrechnung zu bringen und erhält dann

$$r = \lambda - q = 606{\cdot}5 - 0{\cdot}695\,t - 0{\cdot}00002\,t^2 - 0{\cdot}0000003\,t^3,$$

wofür man nach Clausius mit grosser Annäherung auch setzen kann:

$$r = 607 - 0{\cdot}708\,t \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

Die nach 1) und 2) von 10 zu 10 Grad berechneten Werthe von λ und r sind nebst den Werthen von q in der nachfolgenden Tafel zusammengestellt:

Temperatur t	Gesammt-wärme λ	Flüssigkeits-wärme q	Verdampfungs-wärme r
0	606·50	0	606·50
10	609·55	10·00	599·55
20	612·60	20·01	592·59
30	615·65	30·03	565·62
40	618·70	40·05	578·65
50	621·75	50·09	571·66
60	624·80	60·14	564·66
70	627·85	70·20	557·65
80	630·90	80·28	550·62
90	633·95	90·381	543·57
100	637·00	109·50	536·50
110	640·05	110·64	529·41
120	643·10	120·81	522·29
130	646·15	131·00	515·15
140	649·20	141·22	507·98
150	652·25	151·46	500·79
160	655·30	161·74	493·56
170	658·35	172·05	486·30
180	661·40	182·40	479·00
190	664·45	192·78	471·67
200	667·50	203·20	464·30

Für die Verdampfungswärme der übrigen von Régnault untersuchten Flüssigkeiten lassen sich, mit Ausnahme des Alkohols, eben solche Formeln nach der Form

$$r = a + bt + ct^2$$

berechnen und zwar betragen diese Constanten für

	a	b	c
Schwefelkohlenstoff . .	90·0	— 0·08922	— 0·0004938
Aether	94·0	— 0·07901	— 0·0008514
Benzin	109·0	— 0·13550	— 0·0005885
Chloroform	67·0	— 0·09485	— 0·0000507
Chlorkohlenstoff C_2Cl_8	52·0	— 0·05173	— 0·0002626
Aceton	140·5	— 0·13999	— 0·0009125

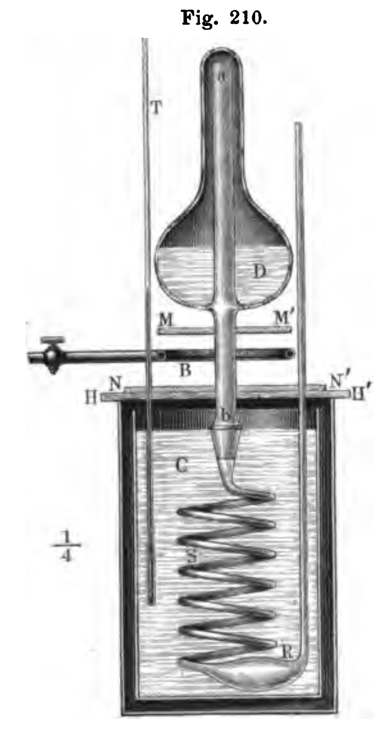
Beim Alkohol ist für 0° $r = 236{\cdot}5$, steigt bis 20° auf 240·6 und nimmt dann wieder ab, so dass sie bei 80° noch 213·1, bei 100° 199·1, bei 150° 170·5 beträgt.

Favre und Silbermann haben mittelst ihres Quecksilbercalorimeters (§. 61) ebenfalls die Dampfwärmen verschiedener Flüssigkeiten bestimmt, indem sie dieselben in die Muffel des Apparates hineindestilliren liessen und die Verschiebung des Quecksilberfadens beobachteten. Sie fanden die Verdampfungswärme von:

Wasser	= 536	Essigäther	= 106
Holzgeist	= 264	Essigsäure	= 102
Alkohol	= 208	Aether	= 91
Ameisensäure	= 169	Citronenöl	= 70
Buttersäure	= 115	Terpentinöl	= 69

Einen sehr einfachen Apparat zur Bestimmung der Gesammtwärme des Dampfes hat Berthelot (C. R. LXXXV) beschrieben. Derselbe besteht (Fig. 210) aus dem Destillationskolben D von circa 100 cbcm Inhalt, dem verticalen Rohr ab, durch welches die Dämpfe in die Schlangenröhre S gelangen, wo sie condensirt werden; das Reservoir R nimmt die condensirte Flüssigkeit auf.

Fig. 210.



Schlangenrohr und Reservoir befinden sich in dem mit Wasser gefüllten Calorimeter C, das ausserdem mit Rührer und Thermometer versehen und nach oben zuerst durch ein mit Stanniol überzogenes Kartenblatt, dann durch eine Holzplatte HH' und ein Metallnetz NN' vor Erwärmung geschützt ist. Die Erhitzung des Kolbens geschieht durch den ringförmigen, an einer Stelle aufgeschnittenen Rundbrenner B, dessen Flamme durch das Metallnetz MM' bedeckt wird. Berthelot erhielt in drei Versuchen, in welchen 6 bis 8 g Wasser verdampft wurden, die Gesammtwärmen 635·2, 637·2, 636·2, im Mittel 636·2, also nahe gleich 636·6 (Régnault). Mit demselben Apparat fand Berthelot noch folgende Werthe:

Salpetersäure I. Hydrat	115·1	Chloralhydrat	132·5
Essigsäure I. „	120·8	Chloral, wasserfrei	54·2
„ wasserfrei	66·7		

Specifische Wärme der Dämpfe. Auf zweierlei Weise kann man zu einer solchen Bestimmung gelangen. Nach der ersten von Régnault (*Mem. de l'Acad. T. XXVI*) eingeschlagenen Methode verwandelt man P Gramm der zu untersuchenden Flüssigkeit in Dampf, leitet diesen durch einen passenden Erhitzungsapparat, wo er eine hohe Temperatur t annimmt und lässt ihn dann in ein Calorimeter eintreten, wo er bei t'^0 vollständig condensirt wird. Die vom Calorimeter aufgenommene und in bekannter Weise gemessene Wärmemenge setzt sich dann aus drei Theilen zusammen, nämlich erstens aus der Wärme, welche P Gramm Dampf abgeben, wenn sie von t auf t' abgekühlt werden, diese Wärme beträgt $cP\,(t - t')$, wenn c die gesuchte specifische Wärme ist; dann zweitens aus der Verdampfungswärme Pr, drittens aus der Flüssigkeitswärme $Pc'\,(t' - \tau')$, wenn c' die mittlere specifische Wärme der Flüssigkeit zwischen τ' und t', und τ' die (corrigirte) Endtemperatur des Calorimeters ist. Ist die Anfangstemperatur des letztern $= \tau$ und der Wasserwerth $= W$, so gilt also:

$$cP\,(t - t') + Pr + Pc'\,(t' - \tau') = W\,(\tau' - \tau),$$

woraus c zu berechnen ist.

Diese Methode hat den Nachtheil, dass die zu messende Grösse nur ein kleiner Bruchtheil der im Ganzen an das Calorimeter abgegebenen Wärmemenge ist, daher sich geringe Fehler in der Bestimmung der letzteren auf das Resultat concentriren und daher dasselbe mit relativ bedeutenden Fehlern behaftet ergeben.

Régnault suchte dieselben dadurch möglichst zu verkleinern, dass er die in Abzug zu bringenden Wärmen Pr und $Pc'\,(t' - \tau')$ durch Anstellung zweier Versuche mit verschieden hoher Anfangstemperatur t zu eliminiren suchte. Er erhitzte also in einem zweiten Versuche statt auf t Grade auf T Grade, bestimmte wieder die gesammt Wärme, die abgegeben wurde und erhielt daher in der Differenz der abgegebenen Wärmen jene Wärmemenge, welche P Gramm Dampf von t^0 auf T^0 erwärmt.

Zur Ausführung der Versuche diente ein Apparat, der sich von dem bei der specifischen Wärme der Gase angewendeten in Fig. 200 abgebildeten fast nur dadurch unterschied, dass statt des Gasreservoirs ein kleiner Dampfkessel oder eine Retorte angewendet wurde. Die Messung der Dampfmenge geschah durch Wägungen des Calorimeters vor und nach dem Versuche.

Nach der zweiten von E. Wiedemann (Wiedem. Ann. Bd. 2, S. 195) eingeschlagenen Methode verfährt man ähnlich, verhindert aber die Condensation der Dämpfe, indem man die Anfangstemperatur des Calorimeters höher als die Siedetemperatur der Flüssigkeit wählt. Um dies leichter zu erreichen, erniedrigt man die Siedetemperatur, indem man eine Druckerniedrigung auf 40 bis 100 mm herstellt. Zu diesem Zwecke wird der Seite 348 beschriebene, Fig. 202 abgebildete Apparat, dessen sich E. Wiedemann zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase bediente, passend abgeändert. An Stelle des Gasreservoirs

kommt ein Verdampfungsgefäss aus Blech mit grosser Metalloberfläche, welches in ein Wasserbad gesenkt wird. Die Austrittsröhre des Calorimeters wird mit einer Reihe passender Condensationsapparate (Schlangenkühler etc.) und zuletzt mit einer Wasserluftpumpe und einem Manometer in Verbindung gesetzt. Die Bestimmung der Dampfmenge erfolgt durch Nachwägung des Siedegefässes. Auf diese Weise blieb also die Substanz im gasförmigen Zustande und unterschied sich das Verfahren nicht wesentlich von jenem im §. 68 beschriebenen.

Eine dritte, auf wesentlich andere Principien gegründete, indirecte Methode von Winkelmann (Pogg. Ann. 159, S. 177) können wir hier nicht besprechen.

Wir geben zum Schlusse einen Auszug aus den von Régnault und von E. Wiedemann erhaltenen Resultaten.

Tabelle der mittleren specifischen Wärmen von Dämpfen nach Régnault.

Substanz	Temperatur-intervall	Mittlere specifische Wärme
Wasser	226°— 138°	0·4811
"	210 — 124	0·4808
"	216 — 123	0·4796
Aether	218 — 74	0·4767
"	230 — 65	0·4826
Alkohol	217 — 101	0·4512
"	223 — 114	0·4557
Schwefelkohlenstoff	147 — 80	0·1534
"	193 — 80	0·1602
"	193 — 66	0·1544
"	229 — 80	0·1613
Benzin	218 — 116	0·3754
Terpentinöl	249 — 179	0·5061
Methylalkohol	223 — 101	0·4580
Cyanäthyl	221 — 114	0·4262
Bromäthyl	196 — 78	0·1896
Schwefeläthyl	223 — 120	0·4008
Essigäther	219 — 115	0·4008
Aceton	234 — 129	0·4125
Aethylenchlorid	221 — 111	0·2293
Chloroform	238 — 117	0·1566
Brom	228 — 83	0·0555
Chlorsilicium	234 — 90	0·1322
Phosphorchlorür	246 — 111	0·1347
Arsenchlorür	268 — 159	0·1122
Titanchlorür	272 — 162	0·1289
Zinnchlorür	273 — 149	0·0939

Die Zahlen beziehen sich auf den Druck von 760 mm.

Tabelle der mittleren und wahren specifischen Wärmen von Dämpfen nach E. Wiedemann.

Substanz	Temperatur-Intervall	Mittlere specifische Wärme	Wahre specifische Wärme bei t^0
Chloroform . . .	117·5 — 26·9	0·1441	0·1341 + 0·0001354 t
"	189·8 — 28·3	0·1489	
Bromäthyl	116·4 — 27·9	0·1611	0·1354 + 0·0003560 t
"	189·5 — 29·5	0·1744	
Benzin	115·1 — 34·1	0·2990	0·2237 + 0·0010228 t
"	179·5 — 35·2	0·3325	
Aceton	110·1 — 26·2	0·3468	0·2984 + 0·0007738 t
"	179·3 — 27·3	0·3740	
Essigäther	113·4 — 32·9	0·3374	0·2738 + 0·0008700
"	188·8 — 34·4	0·3709	
Aether	111·0 — 25·4	0·4280	0·3725 + 0·0008536
"	188·8 — 26·8	0·4618	

Wir bringen in Erinnerung, dass, wenn die wahre specifische Wärme eines Körpers durch eine Gleichung von der Form:

$$c_t = a + b\,t$$

gegeben ist, man die Wärmemenge Q, welche den Körper von 0 auf t erwärmt, durch:

$$Q = a t + \tfrac{1}{2} b t^2$$

ausgedrückt erhält (§. 54).

Die von E. Wiedemann erhaltenen Werthe weichen von denen Régnault's nur um 3 bis 5 Proc. ab.

Ein eigentliches allgemeines Gesetz lässt sich aus diesen Beobachtungen nicht ableiten; doch ergeben sich gewisse Regelmässigkeiten in Beziehung auf die specifische Wärme derselben Körper in flüssiger Form. Die letzteren sind stets grösser. Je grösser ausserdem die specifische Wärme einer Flüssigkeit, desto grösser ist auch die des Dampfes; einer raschen Aenderung der ersteren entspricht auch eine rasche Aenderung des letzteren.

Zersetzungs- und Verbindungswärmen. Ist ein fester Körper durch fortgesetzte Zufuhr von Wärme zuerst erwärmt, dann geschmolzen, dann wieder erwärmt, dann verdampft, dann neuerdings noch höher erwärmt worden, so ist damit zwar die Reihe der 74

Aggregatstufen, nicht aber die ganze Reihe der Veränderungen überhaupt abgeschlossen, welche die Wärme an ihm hervorbringen kann. Ausser den physikalischen Veränderungen giebt es dann möglicher Weise noch chemische: Zersetzungen oder Umsetzungen. So z. B. zerfällt Wasserdampf H_2O, bei sehr hoher Temperatur in Wasserstoff H_2, und Sauerstoff O, Salmiakdampf NH_4Cl, in Ammoniak NH_3, und Chlorwasserstoff HCl, Phosphorchloriddampf PCl_5, in Phosphorchlorür PCl_3, und Chlor Cl_2, Schwefelsäurehydrat SH_2O_4, in wasserfreie Schwefelsäure SO_3, und Wasser H_2O, Untersalpetersäure N_2O_4, in zwei gleiche Moleküle $NO_2 + NO_2$.

Allein nicht immer geht der Zersetzung die Verdampfung und Schmelzung voraus, sondern viele Körper zersetzen sich schon, bevor sie zum Schmelzen oder zum Verdampfen gelangen oder während sie ihren Aggregatzustand ändern.

So wie zum Schmelzen und Verdampfen, so wird zur Zersetzung Wärme verbraucht; man könnte daher ebenso gut, wie von latenter Schmelz- oder latenter Dampfwärme, von latenter Zersetzungswärme sprechen. Da wir aber den Ausdruck „latente" Wärme als den neueren Anschauungen nicht mehr entsprechend bisher möglichst vermieden haben, so wollen wir auch hier nur den Ausdruck „Zersetzungswärme" gebrauchen. Umgekehrt wird bei der Verbindung Wärme erzeugt, wir nennen sie die „Verbindungswärme".

Bevor wir jedoch zu einer Definition des Begriffs: „Zersetzungs- oder Verbindungswärme" schreiten, müssen wir einige Bemerkungen vorausschicken.

Wir stellen uns zunächst einen idealen Zersetzungsprocess analog dem idealen Schmelzprocess vor. Einer chemischen Verbindung AB werde Wärme zugeführt, bis eine bestimmte Temperatur, die Zersetzungstemperatur, die wir mit θ bezeichnen wollen, erreicht ist. Bei weiterer Wärmezufuhr steigt nun die Temperatur nicht mehr, dafür beginnt der Zerfall in die beiden Bestandtheile A und B, welche beide dieselbe Temperatur θ besitzen. Reicht das zugeführte Wärmequantum nicht aus, so bleibt ein Theil unzersetzt, hat aber dieselbe Temperatur, wie die zersetzten Theile. Führt man aber überschüssige Wärme zu, so steigt von dem Momente, wo die letzten Antheile zersetzt sind, die Temperatur von θ an wiederum höher.

Beim Abkühlen ginge der Process symmetrisch vor sich, bei θ beginnt die Verbindung, die von da an frei werdende Verbindungswärme erhält die Temperatur auf θ constant, bis Alles verbunden ist, dann erfolgt erst weitere Temperaturerniedrigung. Zersetzungs- und Verbindungstemperatur sind hierbei identisch. Die Zersetzungs- oder Verbindungswärme wäre als jene Wärmemenge zu definiren, welche eben hinreicht, um die Verbindung AB bei θ^0 in die Bestandtheile A und B ebenfalls bei θ^0 überzuführen.

Einen solchen idealen Zersetzungsprocess beobachten wir aber in der Wirklichkeit selten oder nie. In den meisten Fällen verläuft derselbe vielmehr folgendermaassen:

Beim Erwärmen bis auf eine Temperatur θ_1 beginnt allmälig die Zersetzung. Entfernen wir die frei gewordenen Bestandtheile A und B nicht aus der Berührung mit dem unzersetzten Antheile AB, so steigt während der fortgesetzten Wärmezufuhr die Temperatur bis zu einem höheren Grade θ_2, wo neben den zersetzten Bestandtheilen A und B keine merkliche Menge der Verbindung AB mehr vorhanden ist. Während des Temperaturintervalles von θ_1 bis θ_2 erfolgt die Zersetzung nicht gleichförmig, sie beginnt langsam und hört allmälig auf und erfolgt am massenhaftesten bei der mittleren Temperatur θ, welche wir deshalb die eigentliche Zersetzungstemperatur nennen können. Ist die Wärmezufuhr nicht ausreichend, so bleibt ein Theil unzersetzt und die Temperatur auf einer Höhe zwischen θ_1 und θ_2 stehen. Es ist also, wenn die Bestandtheile nicht entfernt werden, nicht möglich, durch noch so lange fortgesetztes Erhalten auf einer zwischen θ_1 und θ_2 gelegenen Temperatur, die vollständige Zersetzung zu erreichen, sie bleibt unter diesen Umständen stets eine partielle Zersetzung.

Einen solchen Zersetzungsprocess nennt man nach Deville Dissociation. Anders verläuft derselbe, wenn man die Bestandtheile A und B entfernt, sei es durch Verflüchtigung oder Ausscheidung. Es kann dann bei jeder zwischen θ_1 und θ_2 liegenden Temperatur die Zersetzung vollendet werden, falls nur die zureichende Wärmemenge zugeführt wird.

Indem wir die theoretische Erklärung dieses Verhaltens hier ganz bei Seite lassen, suchen wir auch für diesen Fall die Definition der Zersetzungswärme festzustellen. Haben wir die Verbindung AB von $\theta_1{}^0$ in die getrennten Bestandtheile A und B von $\theta_2{}^0$ verwandelt, so ist in der dazu verwendeten Gesammtwärme ausser der eigentlichen Zersetzungswärme noch diejenige Wärmemenge enthalten, welche zur Temperaturerhöhung dient. Wir müssen also, um die Zersetzungswärme für die Temperatur θ_1 zu erhalten, von der Gesammtwärme jenes Wärmequantum abrechnen, welches wir den getrennten Bestandtheilen entziehen müssten, um sie von θ_2 auf θ_1 abzukühlen. Aber auch dann würden wir noch nicht die eigentliche, reine Zersetzungswärme erhalten, denn die Gesammtwärme enthält noch andere Wärmequantitäten.

Es ist ein sehr häufiger Fall, dass bei der Zersetzung Aenderungen des Aggregatzustandes vorkommen und dass deshalb Schmelzwärme oder Verdampfungswärme oder beide mit ins Spiel kommen.

Auch zur Aenderung anderer physikalischer Eigenschaften, wie z. B. Cohäsion etc. können Arbeitsleistungen erfordert und deshalb Wärmemengen verbraucht werden. Endlich findet fast immer gleichzeitig eine Aenderung des Volums statt, was zur Folge hat, dass der Widerstand des äusseren Druckes überwunden werden muss, zu welcher Arbeitsleistung wiederum Wärme verbraucht wird. Dieser letztere Antheil ist

sehr veränderlich, da er von der Grösse des Druckes abhängt. Er ist verschwindend klein bei festen und flüssigen Körpern, aber sehr bedeutend bei solchen Zersetzungen, wo Uebergang in Gasform oder umgekehrt stattfindet.

Da es nun nicht immer möglich ist, diese einzelnen Wärmeantheile zu isoliren und zu messen, so ist auch die reine Zersetzungswärme nicht immer zu ermitteln. Was sich durch den Versuch direct bestimmen lässt, ist stets nur eine Gesammtwärme, welche hinreicht, um unter einem bestimmten Druck einen Körper aus einem bestimmten (unzersetzten) Anfangszustande in einen bestimmten (zersetzten) Endzustand überzuführen. Wenn man von der Angabe des Druckes absieht, so geschieht es entweder, weil man die auf die äussere Arbeit verwendete Wärme wegen geringen Betrages derselben vernachlässigt, oder indem man stillschweigend den äussern Druck als constant gleich 760 mm voraussetzt, wie man dies ja auch bei der specifischen Wärme, der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme zu thun pflegt.

Wir wollen dies noch durch ein Beispiel erläutern und wählen dazu die Berechnung der Verbindungswärme von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser.

Die Gesammtwärmemenge, welche frei wird, wenn 1 g Wasserstoffgas mit 8 g Sauerstoffgas bei 0° und 760 mm Druck sich zu Wasser von 0° vereinigen, wurde nach den im nächsten Paragraph zu beschreibenden Methoden zu 34462 Calorien gemessen. Diese Gesammtwärme setzt sich zusammen aus der eigentlichen Verbindungswärme, aus der Wärme, die von der äussern Arbeit stammt, welche in diesem Falle negativ ist, da das Volum nach der Verbindung kleiner ist als vorher; endlich aus der Wärme, welche der gebildete Wasserdampf abgiebt, um zu Wasser von 0° verdichtet zu werden.

Um die eigentliche Verbindungswärme zu isoliren, denken wir uns die Verbindung bei einer Temperatur vor sich gehend, welche so hoch ist, dass dabei der Wasserdampf sich wie ein vollkommenes Gas verhält, also etwa bei 200°.

Bringen die bei 0° zusammengeführten Gase bei der Verbrennung 34462 Calorien hervor, so bringen sie bei einer Anfangstemperatur von 200° offenbar um so viel Wärme mehr hervor, als man ihnen zuführen müsste, um sie von 0° auf 200° zu bringen. Diese Wärme betrage q_1, also die entwickelte Wärmemenge $34462 + q_1$. Würde man den gebildeten Wasserdampf nicht verdichten und auf 0° abkühlen, sondern bei 200° belassen, so würde die abgegebene Wärme um den Betrag q_2, der erforderlich wäre, um 9 g Wasser von 0° in Dampf von 200° zu verwandeln, kleiner ausfallen, die Gesammtwärme für 200° würde also dann sein $34462 + q_1 - q_2$.

Endlich noch ein Umstand. Das Volum der Gase bei 200° wird nach der Vereinigung zu Wasserdampf gleicher Temperatur und gleichen Druckes auf $^2/_3$ verkleinert. In geschlossenem Raume von con-

stantem Volum würde also der Druck auf $^2/_3$ verkleinert sein. Um daher den Druck wieder auf den vorigen zu bringen, müssen wir den Dampf comprimiren und dabei eine Arbeitsgrösse auf denselben übertragen, wozu ein Wärmeaufwand q_3 erforderlich ist, den wir ebenfalls von der Gesammtwärme bestreiten müssen. Mithin wird die übrig bleibende Gesammtwärme, welche nun identisch ist mit der Verbindungswärme, bei 200° und 760 mm betragen: $Q = 34462 + q_1 - q_2 - q_3$. Die Berechnung von q_1 und q_2 ist nun einfach folgende:

$q_1 = (1 \times 3{\cdot}409 \times 200) + (8 \times 0{\cdot}2175 \times 200) = 681{\cdot}8 + 348{\cdot}0$ $= 1029{\cdot}8$ Calorien. 3·409 und 0·2175 sind die specifischen Wärmen von Wasserstoff und Sauerstoff bei constantem Druck;

$q_2 = (9 \times 1{\cdot}005 \times 100) + (9 \times 536{\cdot}5) + (9 \times 0{\cdot}4805 \times 100)$ $= 904{\cdot}5 + 4828{\cdot}5 + 432{\cdot}5 = 6165{\cdot}5$. q_2 setzt sich nämlich zusammen aus der Wärme, die dient, 9 g Wasser von 0° auf 100° zu bringen, dann aus der Verdampfungswärme bei 100° und aus der Wärme, welche den Dampf von 100° auf 200° erhitzt;

q_3 beträgt nur 285·8 Calorien. Die Berechnung dieser Zahl kann erst später gezeigt werden. Mithin ist die Verbindungswärme von 1 g Wasserstoff mit 8 g Sauerstoff bei 200° und 760 mm Druck;

$$Q = 34462 + 1029{\cdot}8 - 6165{\cdot}5 - 285{\cdot}8 = 29040{\cdot}5 \text{ Calorien.}$$

Es ist wahrscheinlich, dass bei vollkommenen Gasen die so berechnete Verbindungswärme mit der Temperatur constant bleibt. Sie kann daher als Ausdruck der beim Verbindungsprocesse verbrauchten chemischen Energie betrachtet werden.

Als Maass der Affinität zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen jedoch dürfte man dieselbe nicht ansehen. Wie die Chemie lehrt, ist nämlich die Vereinigung des Knallgases zu Wasserdampf kein blosser Verbindungsvorgang im engern Sinne, sondern ein Umsetzungsprocess nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Der Vereinigung geht also jedenfalls ein Zerfall des Sauerstoffmoleküls voraus und die von uns berechnete Verbindungswärme ist nur die algebraische Summe der durch die einzelnen Vorgänge entwickelten Wärmemengen.

Verbrennungswärme. Unter allen Verbindungs- und Zersetzungsvorgängen sind die Oxydationen und Reductionen, d. h. die Verbindungen der Körper mit Sauerstoff und die Wiederabtrennung des letzteren, die wichtigsten. Findet diese Verbindung unter so bedeutender Wärmeentwickelung statt, dass es dabei durch die gesteigerte Temperatur auch zur Lichtentwickelung kommt, so heisst man sie 75

gewöhnlich Verbrennung und die dabei auftretenden Erscheinungen Feuer. Treten dabei leuchtende Gase auf, so bilden dieselben eine Flamme, wird nur ein fester oder flüssiger Körper leuchtend, so gebraucht man den Ausdruck Gluth.

Die Verbrennungsprocesse gehören zu unseren wichtigsten Wärmequellen, die Messung der Verbrennungswärmen ist daher eine wichtige physikalische Aufgabe.

Versuche über die Verbrennungswärme wurden bereits von Lavoisier und Laplace, von Rumford und von Despretz angestellt. Eine sehr umsichtige Arbeit für diesen Gegenstand führte Dulong aus; die wichtigsten Resultate derselben wurden erst nach dem Tode dieses für die Wissenschaft leider zu früh verstorbenen Physikers publicirt (Pogg. Ann. Bd. XLV); wir heben aus denselben, mit Uebergehung derjenigen, welche sich auf gasförmige und flüssige Körper beziehen und welche mit den Resultaten späterer Physiker nahe übereinstimmen, hier nur diejenigen hervor, welche sich auf die Verbrennung fester Körper beziehen.

Bei der Verbindung von 1 Liter Sauerstoff mit	wurden entwickelt
Eisen	6 216 Wärmeeinheiten
Zinn	6 509 „
Kupfer	3 529 „
Zink	7 577 „

wo unter einer Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge zu verstehen ist, welche die Temperatur von 1 g Wasser um 1°C. erhöht.

Andrews hat zur Ermittelung der Verbrennungswärme folgende Methode angewandt (Pogg. Ann. Bd. LXXV): Das zu verbrennende Gas wurde mit der zu seiner Verbrennung nöthigen Menge Sauerstoff gemischt und mit diesem Gasgemisch ein cylindrisches Gefäss von Kupferblech gefüllt, welches 380 cbcm Inhalt hatte. In dieses durch eine Schraube verschlossene Gefäss waren elektrisch isolirt zwei dicke Silberdrähte eingeführt, welche, im Innern des Gefässes durch einen dünnen Platindraht verbunden, mit den Polen einer galvanischen Säule in Verbindung gebracht werden konnten. Das mit dem Gasgemenge gefüllte Gefäss wurde nun in ein grösseres mit einer gewogenen Menge Wasser gefülltes Gefäss eingesetzt, dann durch Schliessung der galvanischen Kette der feine Platindraht glühend gemacht und dadurch das Gasgemenge verpufft und endlich die Temperaturerhöhung bestimmt, welche dadurch im Wasser hervorgebracht worden war.

Um die Verbrennungswärme fester und flüssiger Körper zu bestimmen, wurden dieselben zunächst in ein Schälchen von Platin oder Porcellan gebracht und dann mit diesem in ein kupfernes Gefäss von 4 l Inhalt gehängt, welches mit reinem Sauerstoffgas gefüllt war. Diese Verbrennungskammer wurde sodann in ein grösseres Gefäss mit Wasser eingesetzt, der zu verbrennende Körper durch den galvanischen Strom entzündet und endlich nach vollendeter Verbrennung die Temperaturerhöhung des umgebenden Wassers gemessen. Nach beendigtem Versuche wurde die Menge des in der Verbrennungskammer noch übrigen Sauerstoffs bestimmt und aus der Quantität des verschwundenen Sauerstoffs die Quantität der durch die Verbrennung oxydirten Substanz berechnet. Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Resultate der von Andrews angestellten Versuche.

Namen der verbrannten Substanz	Wärmeeinheiten, welche entwickelt wurden durch die Verbindung	
	von 1 Gramm Substanz mit Sauerstoff	der Substanz mit 1 Gramm Sauerstoff
Wasserstoffgas	33 808	4 226
Kohlenoxydgas	2 431	4 255
Sumpfgas	13 108	3 277
Oelbildendes Gas	11 942	3 483
Kohle	7 678	2 879
Schwefel	2 307	2 307
Alkohol (0·796 specif. Gew.)	6 850	3 282
Phosphor	5 747	4 509
Zink	1 301	5 366
Eisen	1 181	4 134
Zinn	—	4 230
Kupfer	600	2 394

Die umfassendste Arbeit über Verbrennungswärme haben Favre und Silbermann ausgeführt (*Annal. de chim. et de phys. Sér. III. Tom.* 34). Das Calorimeter, dessen sie sich bedienten, war dem von Dulong angewandten ähnlich; das Wesentlichste des Apparates ist in Fig. 211 (a. f. S.) dargestellt. Die Verbrennungskammer *A* befindet sich in einem cylindrischen mit Wasser gefüllten Gefässe. Das Rohr *o* geht im Innern der Verbrennungskammer fast bis auf den Boden derselben herab und dient, um den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff zuzuführen. In den Deckel der Verbrennungskammer sind zwei Röhren *a* und *b* eingesetzt. Die

eine *a* ist durch eine starke Glasplatte geschlossen, durch welche hindurch man den Gang der Verbrennung beobachten kann; damit dies

Fig. 211.

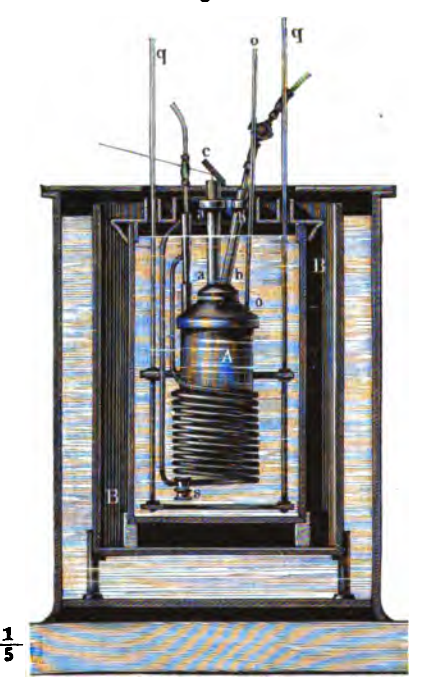


Fig. 212. Fig. 213. Fig. 214.



auch von der Seite her geschehen könne, ist dicht über dem Rohre *a* ein kleiner Spiegel *c* angebracht. In das Rohr *b* wird dasjenige Rohr eingeführt, durch welches die zu verbrennenden Gase in die Verbrennungskammer einströmen. Das Rohr *b* wird verschlossen, wenn feste oder flüssige Körper verbrannt werden sollen.

Für Flüssigkeiten und feste Körper werden je nach ihrer Individualität verschiedene Verbrennungsvorrichtungen angewandt. Für die meisten Flüssigkeiten z. B. das Fig. 212 dargestellte Lämpchen: ein an dem Deckel der Verbrennungskammer zu befestigender Metallring trägt zwei Platindrähte, an welchen dann das Lämpchen hängt. Zur Verbrennung des Schwefels dient das Porcellanschälchen Fig. 213; zur Verbrennung der Kohle die Platinhülse Fig. 214 etc. Der Boden dieses letzteren mit Kohlenstückchen gefüllten Behälters ist durchlöchert und bildet also gleichsam den Rost des kleinen Herdes.

Die Entzündung geschieht ausserhalb des Apparates. Der brennende Körper wird rasch in die Verbrennungskammer eingeführt und diese dann in das Calorimeter eingesetzt. Die gasförmigen Producte entweichen durch ein Schlangenrohr, welches verschlossen wird, wenn solche nicht gebildet werden.

An dem Stäbchen *q* sind zwei Ringe von Metallblech befestigt, deren innerer Durchmesser gross genug ist, um sie über das Schlangenrohr sammt seinen Zuleitungsröhren zu schieben. Diese ringförmigen Scheiben wurden auf- und abbewegt, um eine gleichförmige Vertheilung der Wärme im Kühlwasser zu erzielen.

Um zu verhindern, dass das Calorimeter von aussen Wärme empfange, oder nach aussen Wärme verliere, ist dasselbe in ein zweites cylindrisches Gefäss B eingesetzt und der Zwischenraum zwischen beiden mit einem schlechten Leiter ausgefüllt. Das Gefäss B stand endlich in einem dritten mit Wasser von der Temperatur der Umgebung gefüllten Behälter.

Die Temperatur des Kühlwassers im Calorimeter wurde vor dem Beginn und nach der Beendigung der Verbrennung abgelesen und daraus dann die Zahl der Wärmeeinheiten berechnet, welche durch Verbrennung von 1 g der Substanz entwickelt werden. Auf diese Weise ergab sich, dass

durch Verbrennung von 1 g

Wasserstoffgas	34 462	Wärmeeinheiten
Kohlenoxydgas	2 403	„
Holzkohle	8 080	„
Schwefelkohlenstoff	3 400	„

entwickelt werden.

Der hier angegebene Werth für die Verbrennungswärme der Kohle ist bedeutend grösser, als ihn frühere Beobachter gefunden haben. Es rührt dies daher, dass die Kohle nicht vollständig zu Kohlensäure, sondern zum Theil nur zu Kohlenoxydgas verbrennt. Favre und Silbermann haben nun die Menge des neben der Kohlensäure gebildeten Kohlenoxydgases bei jedem Versuche gemessen und die Wärmemenge, welche durch Verbrennung dieses Kohlenoxydgases frei werden würde, zu der im Calorimeter wirklich beobachteten hinzuzählend, das obige Resultat gefunden.

Bei Verbrennung allotroper Modificationen derselben Substanz werden nicht gleiche Wärmemengen frei. So ist die Verbrennungswärme für

		Specif. Wärme.
Holzkohle	8080 . . .	0·2415
Gaskohle	8047 . . .	0·2036
Natürlichen Graphit .	7797 . . .	0·2019
Graphit aus Hochöfen .	7762 . . .	0·1970
Diamant	7770 . . .	0·1469

Die letzte Columne dieser kleinen Tabelle enthält die specifische Wärme der verschiedenen allotropen Verbindungen des Kohlenstoffs nach Régnault; man sieht, dass ihre Verbindungswärme mit ihrer specifischen Wärme abnimmt.

Für verschiedene molekulare Zustände des Schwefels fanden Favre und Silbermann folgende Werthe der Verbrennungswärme:

Schwefel, sieben Jahre vor dem Versuch geschmolzen . .	2 217
„ aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt	2 226
„ natürlicher, schön krystallisirt	2 221
„ geschmolzen und mehrere Stunden nachher verbrannt	2 260

Dass allotropische Modificationen einer Substanz verschiedene Verbrennungswärmen haben, ist nach dem im §. 74 Mitgetheilten leicht einzusehen. Soll nämlich die Gesammtverbindungswärme (gleiche äussere Arbeit vorausgesetzt) bei zwei Körpern gleich sein, so müssen Anfangs- und Endzustand bei beiden dieselben sein. Wird aber schon ein Wärmequantum q frei, wenn eine Modification α einer Substanz in die Modification β derselben Substanz übergeht, so ist natürlich die Verbrennungswärme des Körpers α um q grösser als jene von β.

Sehr genaue Bestimmungen der Verbrennungswärme lassen sich mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters ausführen, wenn man dasselbe so einrichtet (§. 56), dass grössere Mengen Substanz innerhalb desselben verbrennen und die entstandenen Wärmemengen durch Wägen des eingesaugten Quecksilbers gemessen werden. Auf diese Weise wurden die Verbrennungswärmen des Wasserstoffs von v. Than und von Schuller und Wartha, die in der nachfolgenden Tabelle (Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 1301) enthalten sind, bestimmt.

Verbrennungswärme für 1 Gramm H bei 0° und 760 mm Druck in mittleren Grammcalorien	Beobachter und Datum
34 095	Favre und Silbermann 1843
33 534	Andrews 1845
33 633	Thomson 1870
33 971	v. Than 1877
34 126	Schuller und Wartha 1877

Bei der Berechnung dieser Zahlen ist jedoch wahrscheinlich ein zu grosses Verhältniss zwischen mittlerer und wahrer Calorie angenommen worden. (Siehe S. 321.)

76 **Verbrennungswärme chemischer Verbindungen. Gesetz von Hess.** Hess hat zuerst einen Satz aufgestellt, den später Favre und Silbermann (*Ann. de chim. et de phys. Sér. III T. XXXIV*) in nachfolgender Form ausgesprochen haben:

Die Wärmemenge, welche bei der Bildung einer chemischen Verbindung oder überhaupt bei einem zusammengesetzten chemischen Vorgange entwickelt wird, ist gleich der algebraischen Summe aller jener Wärmemengen, welche durch die intermediären Einzelprocesse entwickelt werden, mögen dieselben auch unabhängig von einander und in beliebiger Reihenfolge stattfinden. Absorbirte Wärmemengen sind dabei als negative in Rechnung zu bringen. Dieser Satz, welcher sich noch weiter verallgemeinern lässt, ist richtig, sobald auch die Summe der äusse-

ren Arbeiten gleich gross ist, was jedenfalls der Fall ist, wenn der Druck immer derselbe bleibt.

Hat man also z. B. drei Elemente *A*, *B* und *C* in bestimmtem Anfangszustande, so ist es in Bezug auf die Gesammtwärmeentwickelung ganz gleichgiltig, ob man zuerst *A* mit *B* und dann mit *C*, oder zuerst *A* mit *C* und dann mit *B*, oder auf Einmal *A* mit *B* und *C* verbindet. Es wird folglich auch dieselbe Gesammtwärme entwickelt, wenn ich einmal die isolirten Elemente *A*, *B* und *C* verbrenne, ein anderes Mal sie zuerst sich verbinden lasse und die fertige Verbindung *ABC* verbrenne. Die Verbrennungswärme der Verbindung *ABC* muss daher kleiner sein als die der getrennten Bestandtheile und zwar um den Betrag der Verbindungswärme der letzteren bei der Entstehung von *ABC* aus *A* und *B* und *C*.

Dies wurde denn auch zuerst durch Hess und durch Favre und Silbermann experimentell nachgewiesen und dadurch die ältere Ansicht von Dulong, dass die Verbrennungswärme einer Verbindung gleich der Summe der Verbrennungswärmen der Bestandtheile sei, widerlegt. Belege sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Substanz	Beobachtete Verbrennungswärme der Verbindung	Summe der Verbrennungswärmen der Elemente	Differenz
Sumpfgas, CH_4 . . .	13063·0	14607·0	— 1612·0
Aethylalkohol, C_2H_6O	7183·6	7213·3	— 28·7
Amylalkohol, $C_5H_{12}O$	8958·6	9425·2	— 466·6
Aethylen, C_2H_4 . . .	11857·8	11848·8	+ 9·0
Metylalkohol, CH_4O	5307·1	5184·0	+ 123·1
Schwefelkohlenstoff, CS_2	3400·0	3145·3	+ 254·7

Bei jenen Substanzen, deren Verbrennungswärme grösser ist als die Summe der Verbrennungswärmen der Bestandtheile, muss man annehmen, dass ihre Bildung mit Wärmeverbrauch, statt mit Wärmeerzeugung verbunden ist.

Aus demselben Grunde, aus welchem die Ungleichheit der Verbrennungswärmen allotropischer Modificationen folgt, ergiebt sich eine analoge Verschiedenheit für die metameren und polymeren chemischen Verbindungen. Beispiele für metamere Verbindungen sind:

Substanz	Empirische Formel	Verbrennungswärmen nach Favre und Silbermann
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	3 505
Ameisensaures Methyl		4 157
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	5 344
Essigsaures Methyl		5 279
Ameisensaures Aethyl		5 647

Es folgt daraus, dass die Bildung metamerer Substanzen, d. h. solcher, welche dieselben Elemente in gleicher Anzahl, aber verschiedener Gruppirung enthalten, verschiedene Wärmemengen frei macht. So z. B. muss die Bildung der Essigsäure mehr Wärme entwickeln, als die des ameisensauren Methyls, weil letzteres beim Verbrennen mehr Wärme frei zu machen vermag als die erstere.

Als Beispiele für die Verbrennungswärme polymerer Körper führen wir an:

Substanz	Formel	Verbrennungswärmen nach Favre und Silbermann
Aethylen	C_2H_4	11 857
Amylen	C_5H_{10}	11 491
Paramylen	$C_{10}H_{20}$	11 303
Ceten	$C_{16}H_{32}$	11 055
Metamylen	$C_{20}H_{40}$	10 928

Diese polymeren Substanzen, welche sich bei gleicher procentischer Zusammensetzung nur durch die Anzahl der Elemente im Molekül unterscheiden, haben demnach eine um so kleinere Verbrennungswärme, je mehr Atome zu einem Molekül verbunden sind, und zwar steigt die Verbrennungswärme fast genau um je 37·6 Calorien für jeden Mehrgehalt an CH_2. Nur die Verbrennungswärme des Aethylens, welches nicht flüssig, sondern gasförmig ist, fügt sich aus diesem Grunde dieser Regel nicht.

Es ergiebt sich also, dass sich die Verbrennungswärme einer chemischen Verbindung im Allgemeinen nicht aus jener der Bestandtheile berechnen lässt, es sei denn, dass die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen bekannt ist.

Verbrennungspunkt und Verbrennungstemperatur. Im 77 §. 74 haben wir darauf hingewiesen, dass die Zersetzung meistens nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines grössern Temperaturintervalles vor sich geht. Dasselbe gilt auch umgekehrt für den Verbindungsprocess im Allgemeinen, also auch für den Verbrennungsprocess. Die niedrigste Temperatur, bei welcher ein Körper in Gegenwart von Sauerstoff sich mit diesem direct vereinigt (zu brennen beginnt), heisst man seinen Verbrennungspunkt. Derselbe ist neuerdings von Mitscherlich zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden (Ber. d. d. chem. Ges. 1876, S. 1171). Körper, welche sich schon bei Zimmertemperaturen an der Luft von selbst entzünden, nennt man Pyrophore. Ein solcher Pyrophor ist z. B. jenes fein vertheilte metallische Eisenpulver, welches man erhält, wenn man über Eisenoxyd, das in einer Glasröhre durch eine untergesetzte Spiritusflamme erhitzt wird, so lange trockenes Wasserstoffgas leitet, bis das Eisenoxyd gänzlich zu Eisen reducirt worden ist, was an der schwarzen Farbe erkannt wird. So lange noch Wasserstoffgas durch die Röhre streicht, wird dieselbe an beiden Enden ausgezogen und zugeschmolzen. Bricht man dann nach dem Erkalten die Röhre auf und schüttet das Eisenpulver heraus, so entzündet sich dasselbe sofort und bildet einen feurigen Regen. Wenn gewöhnliche Eisenstücke sich an der Luft nicht entzünden, so kommt dies daher, dass die im ersten Moment gebildete ausserordentlich dünne Oxydschicht das darunter liegende Metall vor weiterer Einwirkung schützt und die entstandene geringe Wärme sogleich durch Leitung auf die grosse Masse im Innern vertheilt wird, so dass keine merkliche Temperaturerhöhung entstehen kann. Der Einfluss der feinen Vertheilung, sowie der Umstand, ob die Verbrennungsproducte flüchtig sind, ist daher bei der Bestimmung des Verbrennungspunktes sehr zu beachten.

Unter Verbrennungstemperatur, bei Gasen auch Flammentemperatur genannt, versteht man die obere Gränze der Temperaturen, welche bei der Verbrennung eines Körpers erreicht werden kann.

So wie bei den Kältemischungen die untere Temperaturgränze nicht tiefer liegen kann als der Gefrierpunkt der entstandenen Lösung, so kann bei den Verbrennungen die obere Temperaturgränze auf keinen Fall höher liegen als die höchste Verbindungs- respective Zersetzungstemperatur (die obere Dissociationsgränze). Ob dieselbe aber erreicht wird, das hängt auch noch von der Grösse der Verbrennungswärme und der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte ab.

Es sei z. B. die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs im Sauerstoff zu berechnen. Aus §. 74 wissen wir, dass bei der Bildung von 9 g Wasserdampf bei der Verbrennung von 1 g Wasserstoff mit 8 g Sauerstoff 29040 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Wenn wir nun annehmen, dass bis zu den höchsten Temperaturen die specifische Wärme des

Wasserdampfes = 0·4805 bleibe, so ist der Wasserwerth der Verbrennungsproducte = 9 × 0·4805 = 4·3245, mithin die Temperatur $= \frac{29040}{4 \cdot 3245} = 6715^0$ C.

Diese Temperatur ist aber nur als theoretische obere Gränze zu betrachten. Sie wird nicht annähernd erreicht, weil schon bei erheblich tieferen Temperaturen der Wasserdampf in seine Bestandtheile zerfällt, also die Verbrennung nicht fortschreiten kann.

Verbrennt Wasserstoff in Luft, so müssen ausser den 9 g Wasserdampf auch noch 26·8 g Stickstoff mit erhitzt werden; dessen Wasserwerth ist 26·8 × 0·2438 = 7·1338. Mithin wird in diesem Fall die theoretische obere Gränze der Verbrennungstemperatur $= \frac{29040}{4 \cdot 3245 + 7 \cdot 1338} = 2534^0$.

Messungen der wirklich erreichten Verbrennungstemperatur bei Gasgemischen hat Bunsen (Pogg. Ann. CXXXI) in folgender Weise angestellt. Er liess die Verbrennung in einem geschlossenen Gefässe vor sich gehen, welches mit einer durch ein belastetes Ventil bedeckten Oeffnung versehen war. Aus der geringsten Belastung, welche dem inneren Drucke im Moment der Verbindung eben noch widerstand, berechnete er die Grösse dieses Druckes und daraus mit Hilfe des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes die Verbrennungstemperatur, sowie den Betrag des unverbunden gebliebenen Antheils.

Die aus Bunsen's Versuchen nach einer neuen Berechnung von Valerius abgeleiteten Verbrennungstemperaturen sind folgende:

Wasserstoff und reiner Sauerstoff . . .	1789⁰
Wasserstoff an freier Luft	1254
Kohlenoxydgas " "	1430
Kohlenstoff " "	1678
Aethylen " "	1617.

Für feste Brennstoffe theilen wir die nachfolgende Tabelle von Valerius mit:

Brennstoff	Verbren-nungswärme	Verbrennungstemperatur		
		mit reinem Sauerstoff	mit der nothwendigen Luftmenge	mit dem Doppelten der nothwendigen Luftmenge
Kohle	8080	10227	2729	1445
Koaks	6868	—	2393	1341
Holz, bei 120° getrocknet . . .	3616	—	2494	1291
Holz, gewöhnliches mit 20% Wasser . . .	2756	—	1913	1102

Bei den technischen Feuerungen wird stets mehr Luft zugeführt, als zum Verbrennen theoretisch nothwendig wird; man nimmt an das Doppelte der theoretischen Menge. Für diesen Fall gelten dann die Zahlen der letzten Spalte.

Die Verbrennungswärme in physiologischer Beziehung. 78 Die Temperatur der Blutwärme aller Thiere ist fast immer von der Temperatur des Mittels verschieden, in welchem sie leben. Die Thiere der Polarländer sind stets wärmer als das Eis, in den Aequatorialgegenden aber sind sie oft kälter als die glühende Luft, welche sie einathmen. Die Vögel haben nie die Temperatur der Luft, die Fische nie die Temperatur des Wassers, von welchem sie umgeben sind; der thierische Körper hat also seine eigenthümliche Wärme, er muss sie also auch fortwährend erzeugen können. Wir wollen nun der Reihe nach folgende Fragen näher untersuchen: 1) Welches ist die Temperatur des Thierkörpers? 2) Welches sind die Wärmequantitäten, welche er in einer gegebenen Zeit erzeugen kann? 3) Wodurch wird diese Wärme erzeugt?

Die innere Wärme des Menschen ist für alle Organe nahe dieselbe und wird durch ein kleines Thermometer gemessen, dessen Kugel man unter die Zunge bringt, worauf man den Mund schliesst, bis es nicht mehr steigt (siehe auch S. 75); diese Temperatur ist 37° C. Alter und Klima, Gesundheit oder Krankheit können diese Temperatur nur unbedeutend ändern. John Davy hat auf seiner Reise von England nach der Insel Ceylon in dieser Beziehung eine Reihe merkwürdiger Beobachtungen gemacht. Indem er unter verschiedenen Breiten die Temperatur mehrerer Leute der Schiffsmannschaft bestimmte, fand er, dass sie in der heissen Zone allerdings etwas stieg; diese Temperaturzunahme war aber unbedeutend, sie betrug nicht ganz 1°. Davy bestimmte auch

die Temperatur der Eingeborenen von Ceylon, der Hottentotten, der Neger auf Madagascar und Mozambique, der Albinos, der Malaien, der Buddhapriester, welche nur Gemüse, und der Vaidas, welche nur Fleisch essen. Alle diese Temperaturen waren nur wenig verschieden; die niedrigste von allen war die von zwei Hottentotten auf dem Cap der guten Hoffnung, sie betrug 35·8°; die höchste war die von zwei europäischen zu Colombo geborenen Kindern, von denen das eine acht, das andere zwölf Jahre alt war, sie betrug 38·9°.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der von Davy an Thieren angestellten Beobachtungen:

Namen der Thiere	Ihre Temperatur	Temperatur der Umgebung	Beobachtungsort
	Säugethiere:		
Affe	+ 39·7° C.	30° C.	Colombo
Gemeiner Hase	37·8	26·5	„
Tiger	37·2	26·5	„
Hund	39·0	26·5	Candy
Gemeine Katze	38·3	15	London
„ „	38·9	26	Candy
Pferd (arabische Race)	37·5	26	„
Ochse	38·9	Im Sommer	Edinburg
„	38·9	26	Candy
Elephant	37·5	26·7	Colombo
	Vögel:		
Habicht	37·2	25·3	Colombo
Papagei	41·1	24	Candy
Taube	42·1	15·5	London
Gemeines Huhn	42·5	4·5	Edinburg
„ „	43·3	25·5	Colombo
Gans	41·7	25·5	„
	Kaltblütige Thiere:		
Schildkröte	28·9	26	Im Meere 2° 27′ n. B.
Geometrische Schildkröte	16·9	16	Cap d. guten Hoffnung
Schlange	32·2	28·3	Colombo
Haifisch	25	23·7	Im Meere 8° 23′ n. B.
Forelle	14·4	13·3	Edinburg
Auster	27·8	27·8	Colombo

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass die Blutwärme der Vögel grösser ist als die aller anderen Thiere; die Säugethiere nehmen den zweiten Rang ein. Bei diesen beiden Thierclassen ist die Blutwärme von der Temperatur der Umgebung unabhängig, bei den übrigen Thierclassen aber, den Amphibien, Fischen etc. ist die Temperatur des Körpers nur wenig von der Temperatur der Umgebung unterschieden.

Welches ist nun die Quelle der thierischen Wärme? Die Luft, welche wir einathmen, wird in derselben Weise verändert wie die Luft, welche zur Verbrennung gedient hat; der Sauerstoff der Luft wird zur Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff verbraucht, es findet also im Körper eine förmliche Verbrennung, wenn auch ohne Licht- und Feuererscheinung, statt. Seit Lavoisier diese Entdeckung gemacht hatte, war die Quelle der thierischen Wärme kein Geheimniss mehr.

Durch die Nahrung werden dem Körper kohlenstoff- und wasserstoffreiche Verbindungen zugeführt, deren Oxydation dieselbe Wärme liefert, wie bei einer anderen Verbrennung.

In einer kalten Umgebung verliert der Mensch und das Thier stets mehr Wärme als in wärmerer; damit nun die Blutwärme bei den Säugethieren und Vögeln von der Temperatur der Luft unabhängig erhalten werde, muss nothwendig im Körper mehr Wärme erzeugt werden, wenn ihm in jedem Augenblicke eine grössere Wärmemenge entzogen wird, wenn er also in kalter Luft lebt, als wenn er in wärmerer Umgebung nur wenig Wärme nach aussen hin abgiebt. Um aber in gleichen Zeiten mehr Wärme erzeugen zu können, muss dem Körper mehr Kohlenstoff zugeführt werden, durch dessen Oxydation die Wärme erzeugt wird, wie man ja auch bei kaltem Wetter mehr Brennmaterial im Ofen verbrennen muss, als bei gelinder Kälte, um ein Zimmer auf einer bestimmten constanten Temperatur zu erhalten. Dadurch erklärt sich nun, warum der Nordländer mehr Nahrung und besonders mehr kohlenstoffhaltige Nahrung zu sich nehmen muss, als der Bewohner der heissen Zone.

Die Wärmemenge, welche ein Thier in einer gegebenen Zeit entwickelt, hat Dulong auf folgende Weise zu bestimmen gesucht. Das Thier wurde in einen Kasten von dünnem Kupferblech gebracht, welcher in eine grosse Masse Wasser eingetaucht war. Die durch das Thier erzeugte Wärme wurde durch die Temperaturerhöhung des Wassers bestimmt; die zum Athmen nöthige Luft wurde durch ein Gasometer zugeführt, und die Producte der Respiration wurden gesammelt und analysirt. Ein solcher Versuch dauerte ungefähr zwei Stunden; es zeigte sich, dass die ausgeathmete Luft feuchter war, dass ein Theil des Sauerstoffs durch Kohlensäure ersetzt und dass ausserdem noch ein Theil Sauerstoff verschwunden war. Der Stickstoffgehalt der Luft hatte keine Veränderung erlitten. Nimmt man nun an, dass der Sauerstoff, welcher in Kohlensäure verwandelt worden ist, sich wirklich beim Respirationsprocesse mit Kohlenstoff verbunden hat; nimmt man ferner an, dass der verschwundene Sauerstoff sich mit Wasserstoff zu Wasser verbunden

hat, so kann man leicht die Wärmemenge berechnen, welche auf diesem Wege entwickelt wird; dieser Rechnung zufolge würden aber durch die Respiration nur acht bis neun Zehntel der Wärme erzeugt, welche das Thier an das Wasser abgegeben hat; es schiene demnach die Respiration nicht die einzige Quelle der thierischen Wärme zu sein.

Liebig hat aber gezeigt, dass der angeführte Versuch zu diesem Schlusse nicht berechtigt; bei der grossen Differenz zwischen der Temperatur des Wassers und der des Thieres ist der Wärmeverlust freilich grösser, als man dem verbrauchten Sauerstoffe nach erwarten sollte; man muss aber bedenken, dass bei der sehr kalten Umgebung die freie Bewegung des Thieres gehindert war, so dass es durch vermehrte Bewegung das Athmen nicht gehörig beschleunigen konnte, dass es sich also in einem unnatürlichen Zustande befand, in welchem es nothwendig frieren musste, und den es auf die Dauer unmöglich hätte ertragen können. Ueberdies ist ja, wie wir im vorigen Paragraphen nachgewiesen, die Verbindungswärme einer Verbindung im Allgemeinen kleiner als jene der Bestandtheile.

79 **Wärmeentwickelung bei Bildung von Chlorverbindungen.** Nicht allein in Sauerstoff, auch in Chlorgas können Verbrennungen, d. h. Verbindungen mit Licht- und lebhafter Wärmeentwickelung, vor sich gehen. Die bei der Bildung von Chlorverbindungen frei werdende Wärme hat Andrews in ähnlicher Weise bestimmt, wie die Verbrennungswärme. In Betreff der Anordnung des Versuchs auf die Originalabhandlung verweisend (Pogg. Annal. Bd. LXXV), wollen wir hier nur die Resultate derselben anführen.

Namen der Substanz	Wärmeeinheiten, welche entwickelt worden durch die Verbindung	
	von 1 Gramm Substanz mit Chlor	der Substanz mit 1 Gramm Chlor
Kalium	2 655	2 943
Zinn	1 079	897
Antimon	707	860
Zink	1 529	1 427
Kupfer	961	859
Eisen	1 745	921

Mit demselben Calorimeter, welches gedient hatte, um die Verbrennungswärme gasförmiger Körper zu bestimmen, ermittelten Favre und Silbermann auch die bei der Verbindung von Wasserstoff und Chlor frei werdende Wärme. Sie fanden, dass die Wärme, welche bei Ver-

bindung von 1 g Wasserstoffgas mit 35·5 g Chlorgas zu Chlorwasserstoffsäure entwickelt wird,

23 684 Wärmeeinheiten

beträgt. Auf indirectem Wege, nach einer Methode, welche in einem der nächsten Paragraphen besprochen werden soll, fanden Favre und Silbermann, dass die Wärmeentwickelung bei Verbindung von

1 Gramm			
Zink	mit Chlor	1 547	(zu wasserfreien Chlorüren)
Kupfer	" "	923	
Eisen	" "	1 775	
Silber	" "	322	
Kalium	" "	2 588	
Natrium	" "	4 123	

Calorien (Wärmeeinheiten) beträgt.

Wärmewirkungen chemischer Vorgänge in tropfbaren Flüssigkeiten. 80 Zahllos und mannigfaltig sind die chemischen Vorgänge, welche sich zwischen tropfbaren Flüssigkeiten unter sich, sowie zwischen festen und flüssigen Körpern, endlich zwischen tropfbaren Flüssigkeiten und Gasen, abspielen können und bei welchen Wärme verbraucht oder erzeugt wird. Die vorzüglichsten darunter sind folgende:

I. Tropfbare Flüssigkeiten unter sich: Verbindungen gelöster Säuren mit gelösten Basen (Neutralisationswärmen), Mischung indifferenter Flüssigkeiten unter sich (Mischungswärmen), Verdünnung flüssiger oder gelöster Säuren, Basen oder Salze mit Wasser (Verdünnungswärmen) etc.

II. Feste und tropfbar flüssige Körper: Lösung fester Oxyde, Säuren, Salze in Wasser (Lösungswärmen), Fällung eines Oxydes oder Metalls durch Auflösung eines andern Oxyds oder Metalls (Substitutionswärmen), Wechselzersetzungen zwischen gelösten und festen Salzen (Umsetzungswärmen) etc.

III. Gase und tropfbarflüssige Körper: Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten (Absorptionswärmen), Gasentwickelung durch Wechselwirkung zweier Flüssigkeiten.

IV. Feste, flüssige und gasförmige Körper: z. B. Gasentwickelung bei Einwirkung einer Säure auf ein kohlensaures Salz, Entwickelung von Wasserstoff durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf metallisches Zink etc.

Alle diese und viele andere chemische Processe geben meistens zur Entwickelung, seltener zum Verbrauch von Wärme Anlass. Man kann den Verbrauch von Wärme (die Erzeugung von Kälte) als negative Wärmeentwickelung bezeichnen. J. Thomsen hat für beide Phänomene den gemeinschaftlichen Ausdruck Wärmetönung in Vorschlag ge-

bracht, welcher, wenn auch nicht sehr treffend, doch recht bequem im Gebrauche ist. Wärmetönung heisst also Wärmeentwickelung oder Wärmeverbrauch. Letzterer ist negative Wärmetönung.

Die Wärmetönung bei chemischen Vorgängen ist am ausführlichsten zuerst von Favre und Silbermann, dann von Thomsen in Kopenhagen und von Berthelot in Paris untersucht worden. Die von diesen und anderen Physikern gesammelten Beobachtungsresultate haben bereits einen solchen Umfang erreicht, dass wir nicht daran denken können, sie hier ausführlich mitzutheilen. Wir wollen daher nur die angewandten Methoden besprechen und nach Anführung einiger Beispiele einen Auszug aus den Resultaten geben.

Favre und Silbermann (*Ann. de chim. et de physique Sér. III, tom.* 36, 37) bedienten sich des im §. 62 beschriebenen Quecksilbercalorimeters. Die chemischen Processe wurden in passenden Gefässen innerhalb der Muffel *m* (Fig. 195 S. 315) eingeleitet und aus dem Gange des Quecksilbers in der Capillarröhre die abgegebene (oder aufgenommene) Wärmemenge ebenso abgeleitet, wie bei der Bestimmung der specifischen Wärme beschrieben wurde.

Man hat diese Methode später wieder verlassen und ist zum gewöhnlichen Wassercalorimeter zurückgekehrt, welches grössere Sicherheit gewährt.

Thomsen benutzt zu Mischungsversuchen von Flüssigkeiten zwei über einander stehende, durch Röhre mit Hahn verbundene dünnwandige Platingefässe, von denen das untere als Calorimeter dient.

Die beiden zu mischenden Flüssigkeiten kommen in gewogenen Mengen in die beiden Gefässe, ihre Anfangstemperatur wird gemessen und dann der Hahn geöffnet. Nach der Vermischung wird wiederum die Temperatur bestimmt. Da die Verbindungsröhre mit dem Hahn zu Fehlern Anlass geben kann, so verfährt man besser so, dass man die eine Flüssigkeit in ein gewöhnlich ausgerüstetes Calorimeter, wie wir es im §. 58 beschrieben haben, welches jedoch aus einem unangreifbaren Metalle hergestellt sein muss, einfüllt, die andere Flüssigkeit in ein daneben stehendes passendes Glasgefäss giebt, welches fast ganz damit erfüllt wird. Nach Herstellung gleicher Anfangstemperaturen und genauer Messung derselben giesst man rasch die zweite Flüssigkeit zur ersten, rührt um, und notirt die wieder constant gewordene Temperatur des Gemisches. Unter passenden Vorsichtsmaassregeln — Vermeidung grosser Temperaturüberschüsse, Anwendung genügend grosser Mengen etc. — werden die Correctionen wegen des Einflusses der Umgebung entbehrlich; im andern Falle muss nach den in §§. 59 und 60 beschriebenen Methoden verfahren werden.

Die Mengen der Flüssigkeiten werden durch Wägungen ermittelt.

Hat man so die stattgehabte Temperaturerhöhung gemessen, so muss man noch die specifische Wärme des entstandenen Gemisches kennen oder bestimmen, um die Wärmemenge zu berechnen.

Ist P das Gewicht der einen, P' das der andern Flüssigkeit,
„ W der Wasserwerth des Calorimetergefässes sammt Rührer und Thermometer,
„ t die Anfangs-, t' die Endtemperatur,
„ c die specifische Wärme des Gemisches (die mittlere zwischen t und t'),

so ist die Verbindungswärme (Wärmetönung) bei t^0

$$q = \left[(P + P') c + W\right] (t' - t),$$

denn dies ist die Wärmemenge, welche man dem entstandenen Körper und dem Calorimeter entziehen müsste, um Alles auf die Anfangstemperatur t zurückzubringen. Ist die specifische Wärme des Gemisches noch nicht bekannt, so lässt sie sich manchmal aus den Bestandtheilen annähernd berechnen; besser bestimmt man sie direct nach dem Mischungsversuche in demselben Calorimeter, indem man zuerst ungefähr auf t abkühlt und dann durch Eintauchen erhitzter Körper bekannter specifischer Wärme nach §. 58 verfährt.

Ist eine der zu mischenden Flüssigkeiten zu flüchtig oder zu hyproskopisch, um sie offen anwenden zu können, und benöthigt man nur geringe Mengen derselben, so füllt man sie zweckmässig in eine dünnwandige Glaskugel, die man zuschmilzt und nach dem Wägen in die andere Flüssigkeit im Calorimeter versenkt. Nach mehrstündigem Verweilen bei constanter Temperatur kann man annehmen, dass beide Flüssigkeiten hinlänglich nahe gleiche Temperatur angenommen haben. Man zerbricht dann die Glaskugel, vermischt rasch mittelst Rührer oder Thermometer und liest wieder ab. Der Wasserwerth der Glasscherben ist dann mitzurechnen.

Ganz ähnlich verfährt man bei der Bestimmung der Lösungswärmen fester Körper. Die lösende Flüssigkeit kommt ins Calorimeter, der zu lösende Körper wird möglichst fein gepulvert und gesiebt in eine Eprouvette gefüllt, diese gewogen und verschlossen in ein Wasserbad mit constanter Temperatur versenkt. Man muss lange warten, bis man annehmen darf, dass die gepulverten Substanzen die Temperatur der Umgebung angenommen haben. Nach Ablesung der Anfangstemperatur entleert man die Eprouvette ins Calorimeter und rührt so lange, bis Alles gelöst ist, worauf die Endtemperatur abgelesen und, falls die Lösung längere Zeit erfordert hat, in derselben Weise corrigirt wird, wie bei einer Bestimmung der specifischen Wärme. Durch neuerliches Wägen der Eprouvette erfährt man das Gewicht der überführten Substanz. Die Rechnung wird wie oben ausgeführt. Wenn der feste Körper nicht dieselbe Anfangstemperatur hatte, wie die lösende Flüssigkeit, so muss natürlich jene Wärmemenge ab- oder zugerechnet werden, welche nöthig wäre, um dieselbe Anfangstemperatur herzustellen, wozu eine wenigstens angenäherte Kenntniss der specifischen Wärme der Körper erforderlich ist.

Nicht immer ist es thunlich, die ganze Wassermenge des Calorimeters an der Reaction Theil nehmen zu lassen; manchmal ist überhaupt nöthig, dasselbe ganz von der Berührung der reagirenden Substanzen fern zu halten. In diesem Falle setzt man in das Calorimeter ein kleines cylindrisches Gefäss aus Platinblech, dessen Mündung die Wasserfläche etwas überragt und durch einen passenden Deckel oder Kork verschliessbar ist. In diesem kleinen Gefässe lässt man die Reaction vor sich gehen und wartet entweder mit der Ablesung der Endtemperatur, bis alle Wärme ins Gleichgewicht der Temperatur gekommen ist, oder, da dies oft zu lange dauern würde, man bestimmt die nur wenig höhere Endtemperatur im Innern des kleinen Gefässes abgesondert und bringt ihretwegen eine Correction an. Da dieses Verfahren stets weniger genau ist, so wird man versuchen, es durch ein indirectes Verfahren, wovon später gesprochen werden soll, zu ersetzen.

Am schwierigsten sind jene Versuche, bei welchen Gase absorbirt oder in Freiheit gesetzt werden. Favre und Silbermann leiteten einfach das zu absorbirende Gas in die Flüssigkeit, welche sich in der Muffel des Quecksilbercalorimeters befand (Fig. 215). Bei sehr rascher und vollständiger Absorption ist auch ein ähnliches Verfahren bei Anwendung des Wassercalorimeters anwendbar. Die Menge des aufgenommenen Gases wird entweder durch eine nachträgliche chemische Analyse, oder durch Wägung der Gewichtszunahme, oder durch Messung des Volums vor dem Zuführen ermittelt. Letztere Methode ist umständlich und nicht anwendbar, wenn nicht vollkommene Absorption erfolgt, die zweite wegen des Verdampfens der Flüssigkeit ungenau; die erste Methode ist deshalb bei Weitem vorzuziehen. Aber auch dann ist ein Entweichen unabsorbirten Gases möglichst zu vermeiden, da hierdurch die Verdampfung befördert und damit ein Wärmeverlust herbeigeführt wird, der durch die Correctionsmethode nicht compensirt wird. Ich habe in solchen Fällen mit Erfolg eine einfache Vorrichtung (Fig. 216) angewendet, welche zugleich als Rührer und als Zuführungsröhre dient.

Fig. 215.

t

$\frac{1}{3}$

C ist das gefüllte Calorimeter sammt Umhüllung und Thermometer. Man taucht in dasselbe eine sehr dünne Glasröhre *ab*, welche unten in einen halbkugelförmigen Trichter von sehr dünnem Glase übergeht. Bei *b* ist dann noch das Glasröhrchen *bc* angelöthet. *R* ist die Zuführungsröhre für das Gas, welche mittelst des Quetschhahns *Q* geschlossen werden kann. Der Kork *S* dient zum Anfassen der Röhre, ohne dass sie dabei merklich erwärmt wird. Das eintretende Gas wird beim Austritt aus der Spitze *c* zum grössten Theil sofort absorbirt. Der übrige Theil sammelt sich in dem Raume *G* und wird ebenfalls allmälig absorbirt. Man regulirt nun den Zufluss derartig, dass nie Gas unter dem Trich-

terrand entweichen kann. Gleichzeitig bewegt man den Trichter auf und ab, was die Absorption befördert und die Temperatur ausgleicht. Es liessen sich natürlich viele andere Vorrichtungen zu diesem Zwecke construiren, welche aber kaum einen so geringen Wasserwerth besitzen werden, wie der beschriebene.

Wenn bei einer Reaction ein Gas entbunden wird, so muss man dafür sorgen, dass es vor dem Entweichen die Temperatur des Calorimeters annimmt und nicht zu einer Verdampfung des Calorimeterwassers Anlass giebt. Berthelot beschrieb zu diesem Zwecke die Vorrichtung Fig. 217. *L* ist ein cylindrisches Gefäss, welches der Autor

Fig. 216.

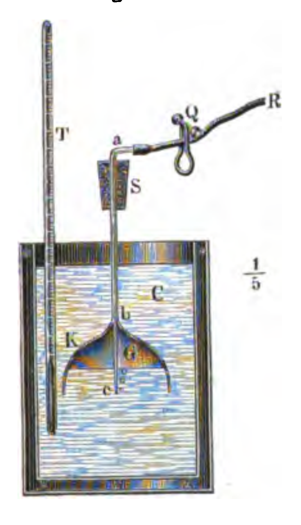
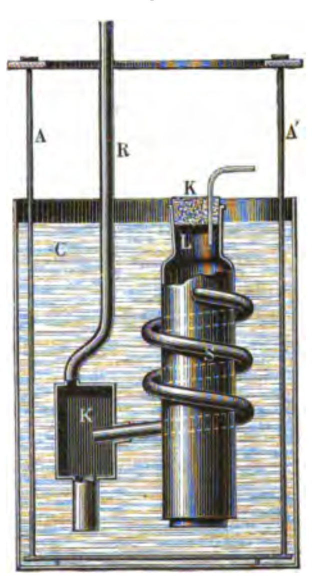


Fig. 217.



Laboratorium nennt. Es wird mittelst eines Korkes verschlossen, welcher je nach Bedarf Bohrungen für Thermometer etc. erhält; *S* ist eine in das Gefäss oben einmündende Spiralröhre, welche nach abwärts in die Kammer *K* und von dort in die Röhre *R* führt. Dieser ganze Theil ist aus Platin und in das Wasser des Calorimeters versenkt. *A A'* ist der Rührapparat. Die in *L* frei werdenden Gase geben auf dem Wege durch die Spirale ihre höhere Temperatur ab; allfällig mitgerissene oder verdampfte Flüssigkeit wird, wenigstens grösstentheils, in *K* condensirt. Da die einzelnen Partien des Gases bei verschiedenen Temperaturen entweichen, so muss für dieselbe das Mittel der Anfangs- und Endtemperatur genommen werden. Auf jeden Fall sind diese Bestimmungen schwieriger und ungenauer als jene, bei welchen keine Gasentbindung stattfindet.

Ganz besonders gut eignet sich das Eiscalorimeter von Bunsen (§. 57) zu den besprochenen Messungen. Um Mischungswärmen, Lösungswärmen etc. bei 0° mit demselben zu bestimmen, hat man nur dafür zu sorgen, dass die einwirkenden Substanzen mit der Temperatur 0° eingeführt werden, oder, noch besser, dass sie bis zur vollständigen Annahme dieser Temperatur unvermischt im Innern des Apparates verweilen und dann erst ihre Reaction eingeleitet wird. Es lässt sich dies durch verschiedene Kunstgriffe erreichen, z. B. durch Einschliessen der einen Flüssigkeit in dünne Glaskügelchen, die man nachher zerbricht, Einhängen fester Körper in Körbchen, die man erst später in die Flüssigkeit versenkt etc. Es ist aber natürlich auch ausführbar, die Substanzen mit höherer Temperatur als 0° einzuführen, wenn man ihre specifische Wärme kennt, um die nöthige Correction anbringen zu können.

Ist die freiwerdende Wärme sehr gross, so muss man durch Verkleinerung der angewandten Mengen oder dadurch abhelfen, dass man das eingesaugte Quecksilber wiegt. Bei Kältemischungen habe ich mit Erfolg ein Compensationsverfahren angewendet, indem ich gleichzeitig mit dem Kältegemische einen erhitzten Körper bekannter specifischer Wärme einführte, so dass nur der Ueberschuss der Wärmeabsorption in der Capillarröhre des Instrumentes gemessen zu werden brauchte.

Besonders bequem gestaltet sich in dem Bunsen'schen Calorimeter die Bestimmung der Lösungswärme bei der Entstehung bei 0° gesättigter Lösungen. In diesem Falle giebt man einen beliebigen ungewogenen Ueberschuss des zu lösenden Körpers in das Calorimeter hinein und fügt, nachdem der Stand des Quecksilbers constant geworden, eine gewogene oder gemessene Menge Wassers von 0° oder von bekannter Temperatur hinzu. Der nicht gelöste Antheil bleibt nämlich wirkungslos, da er nach wie vor die Temperatur 0° behält. Es wäre also nicht einmal nöthig, den Gehalt der gesättigten Lösung zu kennen.

81 **Thermochemische Grundsätze. Energiedifferenz.** Bevor wir daran gehen, die im vorigen Paragraphen beschriebenen Methoden durch Beispiele zu erläutern, müssen wir einige theoretische Sätze besprechen, welche den calorimetrischen Untersuchungen theils von vornherein zu Grunde gelegt wurden, theils durch deren Resultate ihre Bestätigung erhalten haben. Diese Sätze lauten nach der von Berthelot gegebenen Formulirung:

I. Die bei irgend einer Reaction entwickelte Wärmemenge ist ein Maass für die Summe der bei derselben geleisteten chemischen und physikalischen Arbeiten.

II. Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Verhältnissen gegeben ist und dasselbe physikalische oder chemische Aenderungen erfährt, welche das

System in einen neuen Zustand überführen, ohne dass dabei äussere mechanische Wirkungen vollbracht werden, so hängt die bei diesen Aenderungen erzeugte oder absorbirte Wärmemenge einzig und allein von dem Anfangs- und dem Endzustande des Systems ab, ist aber unabhängig von der Art und der Reihenfolge der Zwischenzustände.

III. Jede chemische Aenderung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt zur Erzeugung desjenigen Körpers oder desjenigen Systems von Körpern, welche am meisten Wärme entbinden.

Die Sätze I und II sind als eine Erweiterung des Satzes von Hess (§. 76) und als eine specielle Anwendung des viel allgemeineren Princips von der Erhaltung der Energie (I. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie) zu betrachten.

Der Satz III ist ebenfalls eine specielle Anwendung des allgemeinern Princips von der Vermehrung der Entropie (II. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie), was wir hier nur vorläufig andeuten können.

Wir wollen nun vor Allem den Begriff der Energie mit Bezug auf die Wärme zu erläutern suchen und zu diesem Zwecke von einem konkreten Beispiele ausgehen. Nehmen wir an, es sei erwiesen, dass bei — 273° der absolute Nullpunkt liege, so würde ein Stück Eis von 1 kg Gewicht bei — 273° gar keine Wärme enthalten. Nehmen wir ferner an, die specifische Wärme des Eises sei constant = 0·5, so ist eine Wärmemenge 0·5 × 273 = 136·5 Calorien erforderlich, um aus dem Eis von — 273° solches von 0° zu erhalten. Wir könnten also sagen, 1 kg Eis von 0° habe den Wärmeinhalt 136·5.

Führen wir weitere 80 Wärmeeinheiten zu, so erhalten wir 1 kg Wasser von 0°, dasselbe hat demnach den Wärmeinhalt 136·5 + 80 = 216·5. Führen wir weitere 100·5 Wärmeeinheiten zu, so erhalten wir Wasser von 100°, dasselbe hat also den Wärmeinhalt: 136·5 + 80 + 100·5 = 317·0. Führen wir noch weitere 536·7 Wärmeeinheiten zu, so ist Wasserdampf von 100° entstanden; allein diesmal ist der Wärmeinhalt desselben nicht um 536·7 vermehrt worden, denn die zugeführte Wärme ist nur zum Theil im Wasserdampf geblieben, ein beträchtlicher Antheil wurde verbraucht, um äussere Arbeit zu leisten, nämlich den Druck der Atmosphäre bei der beträchtlichen Vergrösserung des Volums zu überwinden. Wir rechnen eben zum Wärmeinhalt eines Körpers nur jene Mengen von Wärme, welche als solche, oder in ihren Wirkungen innerhalb des Körpers verblieben sind und demnach wieder daraus zurückerhalten werden könnten, ohne dass wir von Aussen etwas zuführen. Ein ganz kleiner, fast verschwindend kleiner Theil der zugeführten Wärme ist freilich auch schon in äussere Arbeit verwandelt worden, als sich das Eis und später das Wasser ausdehnte, dafür ist

umgekehrt eine kleine Menge äusserer Arbeit, welche eine gewisse Menge Wärme repräsentirt, von Aussen in das Wasser übertragen worden, als dieses unter Volumverminderung aus dem Eis entstand und sich bis 4° noch zusammenzog. Diese Beträge sind, wie bemerkt, sehr klein, dagegen ist jener Betrag von Wärme sehr beträchtlich, der bei der Verdampfung zwar aufgewendet wird, aber nicht im Dampf verbleibt. Ebenso wird bei der Höhererhitzung des Dampfes wieder nur ein Theil in demselben verbleiben, ein anderer beträchtlicher Theil zur Zurückschiebung der entgegendrückenden Atmosphäre verbraucht werden. Wir werden die Grösse dieser Antheile später berechnen lernen. Wir begnügen uns hier mit dem Resultate, dass jedem Körper bei bestimmtem Zustande ein gewisser Wärmeinhalt zukommt, welcher, wie die Erfahrung bestätigt, nur von dem jeweiligen Zustande (Temperatur, Druck, Volum), nicht aber von der Art und Reihenfolge der Processe abhängt, durch welche der Körper in diesen Zustand gebracht wurde. Es werde auch gleich jetzt bemerkt, dass der andere Theil der aufgewendeten Wärme, welche nicht in dem Körper verblieb, nicht unabhängig ist von der Art und Reihenfolge dieser Processe, sondern mit diesen veränderlich ist. Auch machen wir darauf aufmerksam, dass die Wärme, welche den Wärmeinhalt ausmacht, nicht immer, oder nicht dem ganzen Betrage nach, als fühlbare Wärme vorhanden zu sein braucht. So ist z. B. die Wärme, welche das Eis geschmolzen hat, nicht fühlbar, und mit dem Thermometer nicht wahrnehmbar. Sie ist also wohl nicht „Wärme“ im engsten Sinne geblieben, sondern ist etwas Anderes geworden; dieses Andere aber ist im Körper aufgespeichert geblieben und kann wieder als fühlbare Wärme zurückgewonnen werden. Wir sind daher berechtigt, aus der im Körper vorhandenen fühlbaren Wärme und der aufgespeicherten verwandelten, unfühlbar gewordenen die Summe zu ziehen. Um aber Missverständnisse zu vermeiden, wollen wir von nun an nach Clausius diese Summe nicht „Wärmeinhalt“, sondern „Energieinhalt“ oder geradezu „Energie“ nennen. Mit Wärmeinhalt bezeichnen wir dann den Inhalt an fühlbarer Wärme und mit Werkinhalt die in Wärmeeinheiten gemessene Arbeit, die nöthig war, um die Theilchen des Körpers in die augenblickliche Lage zu bringen. Wir kommen übrigens auf den Begriff der Energie später ausführlicher zurück.

Ein Kilogramm Eis von 0° hätte also nach unserer obigen Rechnung den Energieinhalt = 136·5 Calorien. Allein diese Berechnung ist ganz unsicher, da wir durchaus nicht wissen, ob die specifische Wärme des Eises bis zum absoluten Nullpunkte hinab = 0·5 bleibt. Wir können daher schon aus diesem Grunde für keinen Körper den absoluten Energieinhalt bestimmen. Dagegen können wir die Differenz der Energieinhalte bestimmen, welche z. B. Eis von 0° und Wasser von 100° besitzen. Diese Energiedifferenz würde in unserem Beispiele 80 + 100·5 = 180·5 Calorien betragen.

Nehmen wir jetzt 1 g Wasserstoff und 8 g Sauerstoff, beide bei 0°

und 760 mm Druck. Beide zusammen gemischt geben das Knallgas und enthalten in diesem Zustande eine gewisse Energie. Lassen wir sie nun verpuffen und daraus Wasser von 0⁰ entstehen, so wird nach Aussen eine gewisse Wärmemenge abgegeben. Diese Wärmemenge stammt aus zwei Quellen. Ein kleinerer Theil wurde dadurch erzeugt, dass das ursprünglich grosse Volum durch den Druck der umgebenden Atmosphäre auf ein kleineres zusammengepresst wurde, der übrige grössere Theil dagegen wurde nicht von Aussen gewonnen, er kann daher nur dem Energieinhalte des gegebenen Körpersystems, nämlich des Knallgases, entnommen sein. Um diesen Theil Wärme ist also die Energie des Wassers von 0⁰ kleiner geworden, als die des Knallgases, aus dem es entstanden ist. Im §. 74 haben wir angegeben, dass die Verbindungswärme des Knallgases von 200⁰ und 760 mm Druck zu Wasserdampf von gleicher Temperatur und gleichem Druck 34462 Calorien betrage, dass davon die von Aussen stammende Wärme 285·8 Calorien ausmache, und mithin für die eigentliche Verbindungswärme allein nur 29040·5 Calorien übrig bleiben. Mithin beträgt die Energiedifferenz zwischen Knallgas und Wasserdampf bei 200⁰ und 760 mm 29040·5 Calorien.

Das Vorstehende wird genügen, um die Bedeutung der Wärmeentwickelung bei chemischen Processen würdigen zu können. Schliesst man nämlich die Intervention äusserer Arbeit ganz aus, indem man z. B. die Bedingungen eines chemischen Processes so leitet, dass vor und nach demselben das Gesammtvolum der theilnehmenden Körper dasselbe bleibt, so ist die Wärmetönung gleich der Energiedifferenz der Körper vor und nach dem Processe.

Wird also z. B. bei einem Verbindungsvorgange von A mit B die Wärme Q frei, so ist die Energie des Productes AB um Q kleiner als jene des Systems der unverbundenen Bestandtheile A und B. Positive Wärmetönung (Wärmeentwickelung) bedeutet also Verminderung, negative Wärmetönung eine Vermehrung des Energieinhaltes des Körpersystems.

Nach dieser Erklärung der Bedeutung des Ausdrucks Energie lassen sich nun die im Eingange dieses Paragraphen aufgeführten thermochemischen Grundsätze noch kürzer fassen. Satz I sagt, dass die bei einer Reaction entwickelte Wärmemenge gleich sei der Energieabgabe mehr der allenfalls von Aussen durch Arbeit erzeugten Wärme. Satz II sagt, dass die Energie eines Systems, wenn von ihr nach Aussen weder etwas abgegeben, noch von Aussen aufgenommen wird, in ihrer Grösse unveränderlich sei, was auch sonst in dem System vorgeht (Princip der Erhaltung der Energie). Satz III sagt, dass bei den chemischen Reactionen, die ohne Einwirkung von Aussen ablaufen, stets Energie in Form von Wärme austritt, nicht aber aufgenommen wird.

Diese Sätze sind aus der Erfahrung abgeleitet; der letztere Satz zeigt manche scheinbare Ausnahmen, doch lassen sich dieselben stets durch den Nachweis einer gleichzeitigen oder auch vorausgegangenen

und so zu sagen latent gewordenen Einwirkung fremder Energie erklären. Da die darauf bezüglichen Thatsachen der Chemie angehören, so würden wir uns hier zu weit von unserer Aufgabe entfernen, wenn wir sie weiter verfolgen wollten.

82 **Wärmeeffecte beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser oder Schnee.** Als Beispiel der Messung von Energiedifferenzen wollen wir die Bestimmung der Wärme- respective Kälteeffecte beschreiben, welche auftreten, wenn Schwefelsäure verschiedener Concentrationen einmal mit Wasser, das andere Mal mit Schnee in verschiedenen Verhältnissen gemischt wird. Die Messung der Wärmeentwickelung bei der Verdünnung concentrirter Schwefelsäure hat schon viele Physiker (Abria, Hess, Graham, Favre, Silbermann, Quaillard, J. Thomsen, Marignac) beschäftigt. Ich entnehme die folgenden Zahlen meinen eigenen diesbezüglichen Arbeiten (Sitzber. der Wiener Akad. LXXI).

I. Aufgabe. Es sind die Wärmemengen zu bestimmen, die frei werden, wenn 1 Molecül (in Grammen) Schwefelsäuremonohydrat, SH_2O_4, mit 1, 2, 3 u. s. f. Molecülen Wasser, H_2O, gemischt wird.

Nennen wir diese Wärmemengen w_1, w_2, w_3 ... Wollte man dieselben direct durch Mischen von 1 Molecül (98 g) SH_2O_4 mit 1, 2, 3 Molecülen (18, 36, 54 g) H_2O bestimmen, so würde dies an der zu heftigen Reaction und zu grosser Temperaturerhöhung scheitern. Man schlägt daher folgenden indirecten Weg ein. Man mischt einmal SH_2O_4 mit einer recht grossen Anzahl Molecülen H_2O, so dass eine Mischung von der Zusammensetzung $SH_2O_4 + n\,H_2O$ entsteht, wo n zwischen 100 und 200 beträgt. Die bei dieser Mischung entwickelte Wärme, welche sich leicht messen lässt, sei w_n. Würde man nun ein zweites Mal diese nämliche Mischung unter zwei Operationen nach einander vornehmen, indem man zuerst SH_2O_4 mit H_2O, dann die Mischung mit $(n-1)\,H_2O$ mischt, so würden die zwei auf einander folgenden Wärmeentwickelungen ebenfalls die Summe w_n geben. Nennen wir die Wärmeentwickelung, welche der Reaction

$$SH_2O_4\,.\,H_2O + (n-1)\,H_2O = SH_2O_4 + n\,H_2O$$

entspricht, w', so ist also offenbar

$$w_1 + w' = w_n, \text{ also } w_1 = w_n - w'.$$

Man hat also nur w_n und w' zu messen; ihre Differenz giebt das gesuchte w_1. Ebenso bei den anderen Hydraten. Mit anderen Worten statt die Wärmeentwickelungen der Reactionen:

$$SH_2O_4 + H_2O = SH_2O_4\,.\,H_2O \qquad (w_1)$$
$$SH_2O_4 + 2\,H_2O = SH_2O_4\,.\,2\,H_2O \qquad (w_2)$$
$$SH_2O_4 + 3\,H_2O = SH_2O_4\,.\,3\,H_2O \qquad (w_3) \text{ u. s. f.}$$

zu messen, bestimmt man die der Reactionen

$$SH_2O_4 + n\,H_2O = SH_2O_4 \,.\, n\,H_2O \quad (w_n)$$
$$SH_2O_4 \,.\, H_2O + (n-1)\,H_2O = SH_2O_4 \,.\, n\,H_2O \quad (w')$$
$$SH_2O_4 \,.\, 2\,H_2O + (n-2)\,H_2O = SH_2O_4 \,.\, n\,H_2O \quad (w'')$$
$$SH_2O_4 \,.\, 3\,H_2O + (n-3)\,H_2O = SH_2O_4 \,.\, n\,H_2O \quad (w''') \text{ u. s. f.}$$

und hat dann

$$w_1 = w_n - w'$$
$$w_2 = w_n - w''$$
$$w_3 = w_n - w''' \text{ u. s. f.}$$

Es gewährt dies ausserdem noch den Vortheil, dass man nur Eine specifische Wärme, nämlich die des stets gleich zusammengesetzten schliesslichen Gemisches, $SH_2O_4 \,.\, n\,H_2O$, zu bestimmen braucht.

Bei meinen Messungen war $n = 119$. Das Verfahren stellt sich beispielsweise folgendermaassen dar:

Bestimmung von w_n: 140·488 g (auf luftleeren Raum bezogen) Schwefelsäure-Monohydrat wurden in eine dünne Glaskugel eingeschmolzen, welche 4·351 g wog. Diese Glaskugel wurde in ein Calorimeter versenkt, welches mit der berechneten Menge Wassers, nämlich (im luftleeren Raum) 3071·297 g, gefüllt war. Nach dem Ausgleich der Temperatur gab die Ablesung am Thermometer nach Anbringung aller Correctionen 6·10°. Nun wurde die Kugel zerbrochen, die Flüssigkeit gemischt und die wieder constant gewordene, corrigirte Endtemperatur 14·13° erhalten. Der Temperaturanstieg betrug demnach 8·16°. Die specifische Wärme der entstandenen Flüssigkeit wurde im Mittel aus vielen Versuchen = 0·966 gefunden; diese Zahl multiplicirt mit der Masse der Flüssigkeit, mehr den Wasserwerthen von Calorimetergefäss, Rührer, Glas und Thermometer gab den Gesammtwasserwerth = 3116·014, durch dessen Multiplication mit 8·16 die ganze entwickelte Wärmemenge = 25426·674 erhalten wird. Dividirt man dieselbe durch die Anzahl Gramme der angewandten Säure, so erhält man die Wärmeentwickelung per Gramm 180·99. Das 98 fache dieser Zahl, nämlich 17737, ist demnach die Verbindungswärme von 1 Molecül SH_2O_4 mit 119 $H_2O = w_n$. Aus vielen solchen Versuchen wurde für w_n im Mittel 17690 erhalten.

Bestimmung von w': 25·668 g $SH_2O_4 \,.\, H_2O$ wurden in ganz ähnlicher Weise mit 470·233 g Wasser gemischt; diese Wassermenge reichte gerade hin, um dieselbe Endmischung von der Zusammensetzung $SH_2O_4 \,.\, 119\,H_2O$ zu geben. Die Anfangstemperatur war 13·53°, die Endtemperatur 18·52°, der Anstieg also = 4·99°, der Gesammtwasserwerth = 484·171, woraus die Wärmeentwickelung per Gramm der angewandten Säure = 94·125 sich ergiebt. Dies mit dem Moleculargewicht 116

multiplicirt, giebt die Wärmeentwickelung per Molecül = 10918·5. Im Mittel aus mehreren Versuchen wurde erhalten:

$$w' = 10914.$$

Berechnung von w_1: Man bekommt nun $w_1 = w_n - w'$ $= 17690 - 10914 = 6776$ als die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn Ein Molecül (98 g) Schwefelsäuremonohydrat sich mit 1 Molecül (18 g) Wasser zu Schwefelsäurebihydrat verbindet.

Nach derselben Methode wurden für die übrigen Mischungsverhältnisse die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werthe erhalten:

Anzahl der auf 1 Molecül Monohydrat zugemischten Mol. Wasser	Entwickelte Wärmemenge nach			Molecularwärme der entstandenen Mischung	Temperaturerhöhung	
	Favre und Quaillard	J. Thomsen	Pfaundler		ohne Rücksicht auf die Zunahme der spec. Wärme	mit Rücksicht auf die Zunahme der spec. Wärme
½	3544	—	3666	41·2	89·0°	82
1	6507	6272	6776	50·5	134·2	127
1½	—	—	8680	57·4	151·2	145
2	9751	9364	9998	63·1	158·4	152
2½	—	—	10955	70·5	155·4	149
3	11593	11108	11785	76·8	153·3	145
4	12750	—	12858	92·7	138·7	133
5	13642	13082	13562	108·4		
6	14396	—	14395			
119	—	—	17690			

II. Aufgabe. Es sind die Temperaturerhöhungen zu berechnen, welche entstehen, indem Schwefelsäure mit Wasser gemischt wird.

Um diese Aufgabe zu lösen, muss man die specifischen Wärmen der Schwefelsäurehydrate bestimmen; aus ihnen berechnet man die Molecularwärmen durch Multiplication mit dem Moleculargewicht und indem man dann die bei einer Mischung auftretende Verbindungswärme per Molecül durch die Molecularwärme dividirt, erhält man die Temperaturerhöhung. Z. B. fand ich für die specifische Wärme des Bihydrats $SH_2O_4 . H_2O$ den Werth 0·435.

Mithin ist die Molecularwärme . . . $= 116 \times 0{\cdot}435 = 50{\cdot}5$.

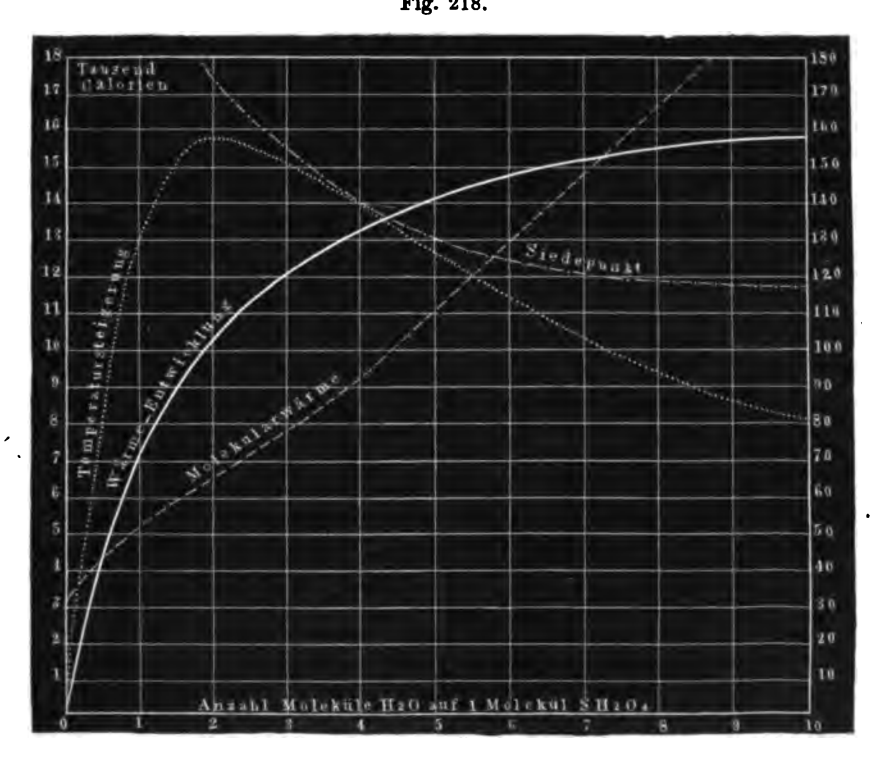
Die Temperaturerhöhung ergiebt sich also $= \frac{6776}{50{\cdot}5} = 134{\cdot}2^0$.

Eine noch genauere Zahl wird erhalten, wenn man die Zunahme der specifischen Wärme bis zu dieser Temperatur berücksichtigt, man erhält dann den kleinern Werth 127°; die obige Tabelle enthält in den letzten Spalten die so berechneten Molecularwärmen und Temperaturen. Man ersieht, dass beim Zumischen von ungefähr 2 Molecülen H_2O die Temperaturerhöhung am grössten ist (das Maximum liegt bei 1·84 Molecülen zugemischten Wassers und beträgt 159°). Das Gemisch erhitzt sich also am meisten beim Mischen von 1 Gewichtstheil Monohydrat mit 0·338 Theilen Wasser.

Dennoch verläuft nicht gerade diese Mischung am meisten stürmisch. Dies geschieht viel mehr beim Zumischen weiterer 2 Molecüle Wassers, wobei der Siedepunkt des entstandenen Gemisches erreicht werden kann.

Den Zusammenhang dieser Beziehungen mag das beistehende Curvensystem klarlegen (Fig. 218). Die ausgezogene Curve stellt die Wärme-

Fig. 218.



mengen dar, welche durch Zumischen von 1, 2, 3 . . . bis 10 Molecülen Wasser zu 1 Molecül Schwefelsäuremonohydrat frei werden. Die gestrichelte Curve, deren Ordinatenmaassstab am rechtsseitigen Rande angeschrieben ist, giebt die Molecularwärmen der entstandenen Gemische.

Die punktirte Curve giebt nach demselben Maassstabe die Temperaturerhöhungen. Die abwechselnd gestrichelte und punktirte Curve endlich giebt die Siedepunkte der entstandenen Gemische bei 760 mm Druck nach den Bestimmungen, welche L. Hämmerle in meinem Laboratorium ausgeführt hat (Sitzber. d. Wien. Akad. Bd. LIX). Man sieht, dass sich die Temperatur- und die Siedepunktscurve beim Abscissenpunkte 4 sehr nahe kommen. Wenn also die Flüssigkeiten vor der Mischung mehr als 0° besitzen, oder der Siedepunkt in Folge tiefen Barometerstandes merklich niedriger ist, so erreicht die Mischung die Siedetemperatur, oder würde sie sogar übersteigen, was natürlich zu stürmischem Sieden Anlass geben muss.

Da nun beim Mischen von Monohydrat mit Wasser stets an vielen Stellen vorübergehend die zu dieser Siedeerscheinung günstigste Mischung entstehen muss, so erklärt sich das zischende und knatternde Geräusch, welches davon kommt, dass die entstandenen Dampfblasen an den kälteren Stellen rasch wieder absorbirt werden. Es ist dieselbe Ursache, warum glühende Körper beim Eintauchen in Wasser Zischen erregen. Um Schaden zu vermeiden, muss man deshalb stets die concentrirte Säure in dünnem Strahl ins Wasser und nicht umgekehrt das Wasser zur Säure giessen, da sonst letztere herumgeschleudert werden könnte.

III. Aufgabe: Es sind die Wärmemengen zu berechnen, die entwickelt oder absorbirt werden, wenn 1 Molecül Schwefelsäuremonohydrat mit 1, 2, 3 ... Molecülen Schnee (Eis) gemischt wird.

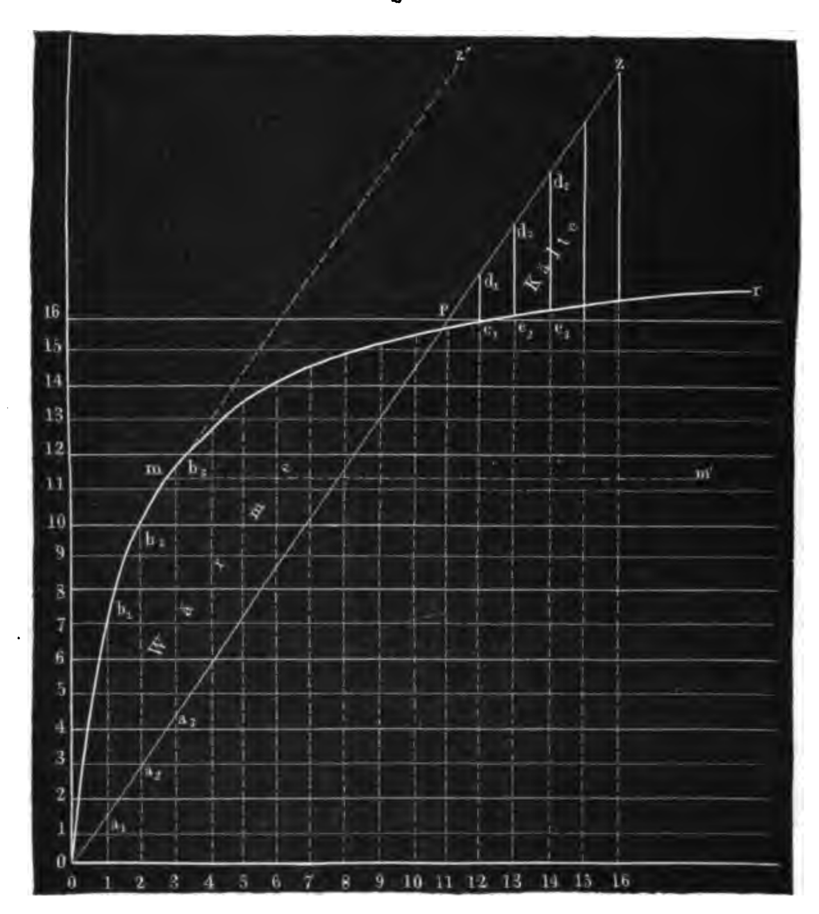
Die ausgezogene Curve *ompr*, Fig. 219, stelle wiederum durch ihre Ordinaten die Wärmemengen vor, welche beim Mischen von 1 Molecül SH_2O_4 mit 1, 2, 3 ... n Molecülen Wasser entwickelt werden. Beim Schmelzen von 1 Molecül Eis werden $18 \times 80 = 1440$ Wärmeeinheiten absorbirt. Mischt man also zu 1 Molecül SH_2O_4 1, 2, 3 ... n Molecüle Eis, so kommen von den jeweiligen Wärmemengen, die entwickelt würden, wenn es Wasser wäre, die Wärmemengen 1440, 2×1440, 3×1440, $1440 . n$, welche absorbirt werden, in Abzug.

Tragen wir diese absorbirten Wärmemengen ebenfalls als positive Ordinaten auf den Abscissenpunkten 1, 2, 3 ... n auf, so erhalten wir die gerade Linie oz, welche die Curve im Punkte p schneidet.

Man hat also dann z. B. beim Mischen von 1 Molecül Monohydrat mit 1 Molecül Schnee von der Wärmeentwickelung $1\,b_1$ die Kälteentwickelung $1\,a_1$ abzuziehen, so dass also die Länge $a_1\,b_1$ den Rest der wirklich eintretenden Wärmeentwickelung darstellt. Diese nimmt zu, bis nahe 3 Molecüle Schnee zugemischt sind, nimmt dann ab, bis ungefähr 11 Molecüle Schnee gelöst sind; von nun an überwiegt die Kälteentwickelung, deren Grösse durch die Stücke $c_1\,d_1$ u. s. f. gegeben ist und welche erst dann eine Gränze ihrer Zunahme findet, wenn in Folge der Abkühlung der Gefrierpunkt der Mischung erreicht ist, folglich kein Schnee mehr gelöst wird.

Um die Temperaturen der Mischung zu berechnen, dividirt man die entwickelten oder absorbirten Wärmemengen durch die Molecularwärmen

Fig. 219.



der entstandenen Hydrate. Man findet dann, dass der Mischung $S H_2 O_4 + 1{\cdot}4\ H_2 O$ die höchste Temperatur 114⁰ (eine Anfangstemperatur = 0 vorausgesetzt) zukommt, dass die niedrigste theoretisch erreichbare Temperatur beim Zumischen von 16·2 Molecülen Schnee erreicht wird und — 22⁰ beträgt. Wollte man mehr Schnee hinzugeben, so würde die Temperatur nicht weiter sinken, weil der Erstarrungspunkt, bei welchem sich Eis auszuscheiden beginnt, überschritten würde.

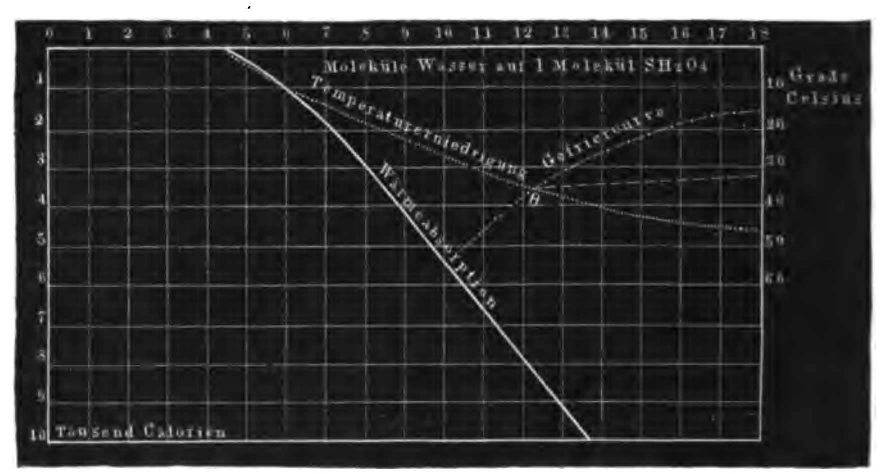
IV. Aufgabe: Es ist zu ermitteln, welche Concentration der Säure bei der Mischung mit Schnee die meiste Kälte entwickelt, und welche Temperatur dadurch erreicht werden kann.

Will man die Construction der Figur 219 auf weniger concentrirte Säure umändern, so braucht man nur die Abscissenaxe hinaufzurücken und die schiefe Gerade an den neuen Anfangspunkt der Curve anzusetzen.

So lange diese Gerade die Curve noch in **zwei** Punkten schneidet, giebt es noch eine **Wärmeentwickelung**, sobald aber die Gerade, wie bei der Lage $m s'$, nur noch berührt, hat die Wärmeentwickelung ganz aufgehört; es beginnt beim ersten Zumischen von Schnee sofort die **Wärmeabsorption**. Diese Concentration muss daher die günstigste zur Kälteentwickelung sein; sie entspricht nahe der Zusammensetzung $S H_2 O_4 . 3 H_2 O$ (genauer $S H_2 O_4 . 2{\cdot}87 H_2 O$, was einen Procentgehalt an Monohydrat = 66·2 giebt).

In Fig. 220 sind nun wiederum die absorbirten Wärmemengen als Ordinaten nach abwärts aufgetragen, wodurch die ganz ausgezogene Curve

Fig. 220.



erhalten wird. Diese absorbirten Wärmemengen, dividirt durch die specifischen Wärmen der entstandenen Gemische, geben die Temperaturerniedrigungen, welche durch die punktirte Curve angedeutet sind. Die abwechselnd gestrichelte und punktirte Curve endlich ist die Gefrierpunktscurve. Der Durchschnittspunkt θ, welcher bei — 37 unterhalb des Abscissenpunktes 12 zu liegen kommt, giebt demnach das theoretische Temperaturminimum und das nothwendige Mischungsverhältniss zur Erreichung desselben.

Die niedrigste Temperatur also, welche beim Mischen von Schwefelsäure mit Schnee theoretisch erreicht werden kann, beträgt demnach — 37° und entsteht beim Mischen der Säure $S H_2 O_4 . 2{\cdot}87 H_2 O$ mit so viel Schnee, dass daraus das Hydrat $S H_2 O_4 . 12 H_2 O$ entsteht. Es entspricht dies einer Mischung von 1 Theil Säure von 66·2 Proc. Mono-

hydrat mit 1·1 Theilen Schnee. Fügt man mehr Schnee von 0° hinzu, so erwärmt derselbe die Flüssigkeit über die Gefriertemperatur, in Folge dessen kann sich dann noch so viel Schnee lösen, bis neuerdings die nun etwas weniger tief liegende Gefriertemperatur der entstandenen verdünnteren Säure erreicht ist. Die so erhaltene Temperaturcurve bei Mischungen mit Schneeüberschuss ist in der Figur gestrichelt gezeichnet.

Eine genauere und ausführlichere Berechnung dieser Wärme- und Kälteeffecte habe ich in der oben citirten, sowie in meiner spätern Abhandlung „Ueber Kältemischungen im Allgemeinen und speciell über jene aus Schnee und Schwefelsäure“ gegeben. Das hier Mitgetheilte mag genügen, um eine Uebersicht über die Methode zu gewähren, welche bei der calorimetrischen Untersuchung eines solchen aus chemischen und physikalischen Processen zusammengesetzten Mischungsvorganges einzuschlagen ist.

Abhängigkeit der Energiedifferenz von der Temperatur. 83 Im §. 74 haben wir gesehen, dass die Verbindungs- oder Zersetzungswärme von dem Aggregatzustande der Bestandtheile und des Productes abhängig ist. Aber auch bei gleichen Aggregatzuständen ist die Temperatur von Einfluss auf die Verbindungswärme. Es folgt dies aus denselben Erwägungen, aus welchen wir im §. 71 geschlossen haben, dass die Schmelzwärme mit der Temperatur veränderlich sei, wenn die specifischen Wärmen, also auch die Wasserwerthe des geschmolzenen und des ungeschmolzenen Körpers, von einander abweichen.

Ebenso ist es hier. Die Zersetzungswärme (wie die Verbindungswärme) ist mit der Temperatur veränderlich, wenn die Summe der Wasserwerthe vor und nach dem Processe nicht gleich gross ist.

Es werden p Gramm eines Körpers A von der specifischen Wärme c mit p' Gramm eines Körpers B von der specifischen Wärme c' zu dem Körper AB von der specifischen Wärme C verbunden.

Die Wasserwerthe vor der Verbindung sind dann $pc + p'c'$,
der Wasserwerth nach „ „ ist „ $(p + p')\,C$.

Es sei nun q die Verbindungswärme bei t^0,
„ „ „ q' „ „ „ t'^0.

Wir erhalten eine Gleichung zwischen diesen Grössen, indem wir von dem Grundsatz ausgehen, dass im Ganzen gleich viel Wärme W gebraucht oder verfügbar wird, wenn man vom Anfangszustand A und B bei t^0 zum Endzustand AB bei t'^0 übergeht, welches auch die Reihenfolge der Operationen sei, die zu diesem Ziele führen.

Denken wir uns also einmal A und B bei t^0 in Verbindung gebracht und dann auf t' erwärmt, dann das zweite Mal A und B auf t'^0 erwärmt und dann verbunden.

Im ersten Falle ist die verfügbare Wärme (die auch negativ, d. h aufgewendet sein kann)

$$W = q - (p + p') C (t' - t).$$

Im zweiten Falle ist sie

$$W = q' - (pc + p'c') (t' - t).$$

Es gilt also die Gleichung:

$$q - (p + p') C (t' - t) = q' - (pc + p'c') (t' - t)$$

oder

$$q' = q + [pc + p'c' - (p + p') C] (t' - t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

q' wird also $= q$, wenn

$$pc + p'c' = (p + p') C \quad \text{oder} \quad C = \frac{pc + p'c'}{p + p'},$$

d. h. die Wärmeentwickelung bleibt unabhängig von der Temperatur, wenn die Wasserwerthe vor und nach der Verbindung gleich gross sind, was der Fall ist, wenn die specifische Wärme der Verbindung C gleich ist der mittleren specifischen Wärme der Bestandtheile (mit Rücksicht auf ihre Massen). Dies gilt von allen Wärmeentwickelungen bei den verschiedenartigsten Processen.

Manchmal trifft die obige Bedingung zu, im Allgemeinen aber nicht. Als Beispiele für beide Fälle mag uns die Verbindungswärme zwischen Schwefelsäure und Wasser bei höheren Temperaturen dienen, die ich aus den unten angegebenen von mir bestimmten specifischen Wärmen, wie folgt, berechnet habe.

Die in die Rechnung eingehenden Daten sind folgende:

	Moleculargewicht	Zwischen 15° und 98°		Zwischen 15° und 158°	
		Specifische Wärme	Molecularwärme	Specifische Wärme	Molecularwärme
Schwefelsäuremonohydrat SH_2O_4	98	0·3424	33·555	0·3622	35·496
Schwefelsäurebihydrat $SH_2O_4 . H_2O$	116	0·4466	51·806	0·4628	53·685
Schwefelsäuretrihydrat $SH_2O_4 . 2H_2O$	134	0·4810	64·454	0·4981	65·754
Wasser H_2O	18	1·0056	18·101	1·0120	18·216

Wärmeentwickelung bei 15°

bei der Verbindung von SH_2O_4 mit H_2O = 6776

" " " " $SH_2O_4 . H_2O$ mit H_2O = 3222.

Es sei zunächst die Wärmeentwickelung für die Verbindung SH_2O_4 mit H_2O für die Temperatur 98° zu berechnen; wir bezeichnen dieselbe mit q'_{98} und setzen in Formel 1) $q = 6776$, $pc =$ der Molecularwärme des Wassers $= 18101$, $p'c' =$ der Molecularwärme von $SH_2O_4 = 33{\cdot}555$, $(p + p')\,C =$ der Molecularwärme von $SH_2O_4 \,.\, H_2O = 51{\cdot}806$, endlich $t' - t = 98 - 15 = 83$. Wir finden dann:

$$q'_{98} = 6776 + [18{\cdot}101 + 33{\cdot}555 - 51{\cdot}806]\,83$$
$$= 6776 - 12{\cdot}45 = 6763{\cdot}55.$$

Ebenso erhalten wir für die Verbindungswärme bei 158°

$$q'_{158} = 6776 + [18{\cdot}216 + 35{\cdot}496 - 53{\cdot}685]\,143$$
$$= 6776 + 3{\cdot}86 = 6779{\cdot}86.$$

Die Aenderungen der Verbindungswärme haben wechselndes Zeichen und sind verhältnissmässig sehr klein, so dass man sie durch die Beobachtungsfehler erklären und annehmen kann, dass die Verbindungswärme von SH_2O_4 mit H_2O bis zu 158° constant bleibe.

Nicht so beim Verbinden mit dem weitern Molecül H_2O, denn hier haben wir:

$$q''_{98} = 3222 + [18{\cdot}101 + 51{\cdot}806 - 64{\cdot}454]\,83$$
$$= 3222 + 452{\cdot}6 = 3674{\cdot}6$$
$$q''_{138} = 3222 + [18{\cdot}216 + 53{\cdot}685 - 65{\cdot}754]\,143$$
$$= 3222 + 879{\cdot}0 = 4101{\cdot}0.$$

Hier erhöht sich also, wie man kaum erwarten konnte, die Verbindungswärme erheblich mit der Temperatur.

Die Gleichung 1) kann aber auch in umgekehrter Weise dazu benutzt werden, um, wenn q, q', c und c' vorher bestimmt sind, daraus die specifische Wärme C der Mischung zu berechnen. Sind nämlich die Temperaturänderungen, welche beim Verbinden von p Gewichtstheilen der einen Substanz mit p' Gewichtstheilen der andern bei den Temperaturen t und t' eintreten $= \varDelta$ und $\varDelta'$, so hat man

$$q = (p + p')\,C\varDelta,\quad q' = (p + p')\,C\varDelta'.$$

Substituirt man dies in 1), so bekommt man

$$(p + p')(\varDelta' - \varDelta)\,C = [pc + p'c' - (p + p')\,C]\,(t' - t)$$

und hieraus

$$C = \frac{pc + p'c'}{p + p'} \cdot \frac{t' - t}{\varDelta' - \varDelta + t' - t}.$$

Der zweite Factor stellt den Coëfficienten vor, mit dem man die berechnete mittlere specifische Wärme zu multipliciren hat, um die wirkliche specifische Wärme der Verbindung zu erhalten. Dabei wird vorausgesetzt, dass man für die specifischen Wärmen innerhalb der Intervalle $\varDelta$ und $\varDelta'$ die mittlere specifische Wärme zwischen t und t' setzen dürfe.

Winkelmann hat diesen Weg eingeschlagen, um die specifische Wärme von Salzlösungen aus derjenigen des Salzes und des Wassers zu berechnen.

84 **Lösungswärmen, Kältemischungen aus Wasser und Salzen.** Löst man in p Gramm Wasser von t^0 1 g Salz von derselben Temperatur und steigt oder sinkt dabei die Temperatur um ϑ Grade, so erhält man durch Multiplication von ϑ mit dem Wasserwerth der Lösung und des Gefässes die Lösungswärme des Salzes, welche aber nur für diese Temperatur t und die angewendete Menge p des Lösungsmittels gilt und bald positiv, bald negativ sein kann. Die Lösungswärme ist also die Energiedifferenz zwischen Lösungsmittel und festem Körper einerseits und der entstandenen Lösung andererseits.

Für die Lösungswärmen gelten dieselben Beziehungen, welche wir im vorigen Paragraphen abgeleitet haben. Die Lösungswärmen können daher mit der Temperatur sich ändern, ja sogar das Zeichen wechseln. Die Menge des Lösungsmittels hat ebenfalls einen Einfluss, für welchen kein eigentliches Gesetz aufgefunden werden konnte. Man kann daher die Lösungswärme nur durch empirische Formeln in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Concentration darstellen.

Wir wollen hier als Beispiel die Lösungswärme des salpetersauren Ammoniaks benutzen, über welches Salz Tollinger in meinem Laboratorium eine ausführlichere Untersuchung angestellt hat (Wien. Akad. Bericht Bd. LXXII, 1875).

Nach seinen Messungen ist die absorbirte Wärmemenge beim Lösen von 1 Molecül (80 g) obigen Salzes in m Molecülen Wasser bei t^0 ausdrückbar durch die empirische Gleichung:

$$W_{mt} = \frac{25342 + 7091\,m}{9 + m} - \frac{39{\cdot}6\,m - 48}{20 + m}\,t.$$

In Gewichtstheile umgerechnet, erhält man für 1 g Salz in p Grammen Wasser die absorbirte Wärmemenge:

$$W_{pt} = \frac{71{\cdot}28 + 88{\cdot}64\,p}{2{\cdot}03 + p} - \frac{0{\cdot}495\,p - 0{\cdot}135}{4{\cdot}5 + p}\,t.$$

Sieht man von dem Einflusse der Temperatur, welcher nicht bedeutend ist, ab, so kann man sich des ersten Theils obigen Ausdruckes bedienen, um mit Zuhilfenahme der specifischen Wärmen der entstandenen Lösung die erreichbaren Temperaturerniedrigungen zu berechnen, welche aber natürlich nur so weit zur wirklichen Erscheinung gelangen können, als nicht etwa der Sättigungspunkt oder der Gefrierpunkt der Lösung erreicht wird. Wir erinnern hierbei an die Auseinandersetzungen des §. 33. Wird der Temperaturerniedrigung durch Erreichung der Sättigungstemperatur eine Gränze gesetzt, so bleibt ein Theil Salz ungelöst; wird dagegen der Gefrierpunkt erreicht, so wird der Kälteüberschuss zur Eisbildung Anlass geben. Sobald nun aber die so entstandene Mischung aus Lösung und Salz oder Lösung und Eis benutzt wird, um einen wärmeren Körper abzukühlen, wird die im vorhandenen Salze oder Eise vorhandene Kältequelle verfügbar und es kann also eine ge-

wisse Anzahl von Wärmeeinheiten dem abzukühlenden Körper entzogen werden, bis Alles zusammen eine gewisse Endtemperatur erreicht hat. Das vortheilhafteste Mischungsverhältniss ist nun jenes, welches für jene Temperatur, auf welche abgekühlt werden soll, eine eben gesättigte Lösung giebt. Es ist daher jenes Mischungsverhältniss, 1 Theil Salz auf 1·31 Theile Wasser, welches das Minimum der Temperatur — 17·5° giebt, nicht für alle Zwecke das günstigste. Die folgende von Tollinger berechnete Tabelle giebt darüber nähern Aufschluss.

Kältemischung aus salpetersaurem Ammoniak und Wasser.

Mischt man 1 Gramm Salz mit:	So werden absorbirt an Wärme-einheiten:	Die Temperatur der Lösung sinkt (höchstens) um:	Die Lösung ist gesättigt bei ϑ =	Abkühlungswerth der Lösung per Gramm für die Endtemperatur ϑ oder τ, wenn die Anfangstemperatur der Materialien gleich:			
				20°	15°	10°	5°
0·75 g Wasser	49·7	44·7° C.	+ 5° C.	30·0	38·0	44·1	49·7
0·85 „	51·0	42·2	0	26·8	32·9	38·9	45·0
0·90 „	51·6	41·3	— 2	24·1	30·3	36·6	42·8
0·94 „	52·1	40·3	— 4	21·1	27·5	34·0	40·5
0·99 „	52·9	39·3	— 6	17·8	24·5	31·2	37·9
1·04 „	53·3	38·3	— 8	14·4	21·3	28·3	35·3
1·09 „	53·9	37·4	— 10	10·6	17·8	25·1	32·3
1·14 „	54·5	36·4	— 12	6·7	14·1	21·6	29·1
1·20 „	55·1	35·5	— 14	2·3	10·1	17·9	25·7
1·26 „	55·7	34·6	— 16	—	5·7	13·8	21·9
1·31 „	56·2	33·9	— 17·5	—	2·3	10·6	18·9
			die Lösung gefriert bei:				
1·49 „	57·6	31·5	τ = — 16° C.	—	0·9	10·1	19·3
1·80 „	60·3	28·3	— 14	—	—	9·1	19·8
2·20 „	63·0	26·0	— 12	—	—	9·7	21·8
2·76 „	66·0	22·1	— 10	—	—	6·5	21·4
3·61 „	69·1	18·1	— 8	—	—	0·4	19·4
5·03 „	73·3	14·0	— 6	—	—	—	15·8
7·82 „	77·7	9·7	— 4	—	—	—	5·4
16·57 „	82·8	5·0	— 2	—	—	—	—
22·50 „	84·2	3·7	— 1·5	—	—	—	—
45·00 „	86·3	1·9	— 0·8	—	—	—	—

Man wolle beispielsweise einen Körper auf — 10° abkühlen; dies ist möglich mit allen Mischungen zwischen den Verhältnissen 1 Salz zu 1·09 Wasser und 1 Salz zu 2·76 Wasser. Aber das erstere Mischungsverhältniss ist das günstigste, denn es gestattet, wie wir aus der Columne der „Abkühlungswerthe" ersehen, noch 10·6 Wärmeeinheiten zu absorbiren, bis die Temperatur auf — 10° gestiegen ist, wenn auch die Anfangstemperatur von Salz und Wasser + 20 betragen sollte. Das Mischungsverhältniss 1 : 2·76 dagegen erreicht die Temperatur — 10° nicht mehr, wenn die Anfangstemperatur merklich über + 10° gelegen ist und hat geringeren Abkühlungswerth.

Die Tabelle ist demnach in folgender Weise zu gebrauchen. Man sucht zuerst in der vierten Columne von oben herab die Temperatur auf, bis zu welcher abgekühlt werden soll und entnimmt aus der ersten Columne das zugehörige Mischungsverhältniss. Die absoluten Mengen von Salz und Wasser berechnet man aus dem Abkühlungswerth, den man aus einer der letzten Columnen mit Rücksicht auf die Anfangstemperatur der Materialien entnimmt. Der Wasserwerth des abzukühlenden Körpers, multiplicirt mit der beabsichtigten Temperaturerniedrigung, giebt die Anzahl der zu absorbirenden Wärmeeinheiten; dividirt man diese durch den aus der Tafel entnommenen Abkühlungswerth per Gramm Salz, so erhält man die theoretische Menge des anzuwendenden Gewichtes Salz.

Bei praktischen Anwendungen wird man sowohl die Temperatur etwas tiefer wählen, als auch die Masse des Gemisches etwas grösser wählen, um die Kälteverluste nach Aussen zu compensiren.

Beispiel: Es soll 1 kg Wasser von 20° in Eis verwandelt werden. Wir wollen deshalb die Kältemischung etwa auf eine Endtemperatur von — 2° einrichten, haben also laut Tabelle das Mischungsverhältniss 1 Theil Salz auf 0·9 Theile Wasser zu wählen. Um 1 Kilo Wasser von 20° auf 0 zu bringen, sind 20 000 Calorien erforderlich, zur Eisbildung weitere 80 000, also zusammen 100 000 Calorien. Die aus 1 g Salz bereitete Mischung hat den Abkühlungswerth = 24·1, also sind $\frac{100\,000}{24 \cdot 1}$ = 4150 g Salz und 0·9 × 4150 = 3735 g Wasser erforderlich. Wäre die Anfangstemperatur = 10°, so wären nur 2460 g Salz erforderlich.

Lösungswärmen von Salzen sind bisher insbesondere von Graham, Person, Favre und Silbermann, Berthelot, J. Thomsen, Winkelmann, Favre u. Valson, Neumayr bestimmt worden. Da sich hierbei keine allgemein gültigen Gesetze ergeben haben, so verweisen wir hier auf die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse in Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie Bd. I, S. 512.

85 **Indirecte Bestimmung der Verbrennungswärme der Metalle.** Von dem Satze ausgehend, dass bei Zersetzung einer Verbindung ebenso viel Wärme absorbirt, wie bei der Bildung derselben

entwickelt wird, kann man die Verbrennungswärme von Metallen auch aus zusammengesetzten chemischen Vorgängen ableiten. Wird z. B. Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, so gehen folgende Processe vor sich: 1) das Zink verbindet sich mit Sauerstoff zu Zinkoxyd, und dabei wird eine Wärmemenge x entwickelt. Das gebildete Zinkoxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, und dabei wird eine Wärmemenge A frei, welche man durch den Versuch bestimmen kann; dagegen wird aber 2) das Wasser zerlegt und dabei eine Wärmemenge B gebunden, welche sich aus der Verbrennungswärme des Wasserstoffgases ergiebt. Die Gesammtwärme R, welche bei Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure frei wird, ist also

$$R = x + A - B,$$

wonach man x berechnen kann, da die Werthe von R, A und B bekannt sind.

Als bei einem derartigen Versuche von Favre und Silbermann in der Mischungskammer ihres Quecksilbercalorimeters 1 g Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wurde, betrug die dadurch dem Calorimeter zugeführte Wärmemenge 568 Wärmeeinheiten, oder es war $R = 568$.

1 g Zink bildet 1·24 g Zinkoxyd und bei Verbindung von 1·24 g Zinkoxyd mit Schwefelsäure zu gelöstem Zinkvitriol werden $1{\cdot}24 \times 255 = 316$ Wärmeeinheiten entwickelt, also ist $A = 316$.

1 g Zink scheidet bei dem vorliegenden Process $\frac{1}{32{\cdot}5} = 0{\cdot}0308$ g Wasserstoff aus. Bei Verbrennung von 0·0308 g Wasserstoffgas werden $0{\cdot}0308 \times 34462 = 1061$ Wärmeeinheiten entwickelt und da eben so viel Wärme bei Ausscheidung des Wasserstoffs aus Wasser gebunden wird, so ist $B = 1061$, mithin

$$x = 568 - 316 + 1061 = 1313.$$

Die Verbrennungswärme des Zinks beträgt demnach 1313 Wärmeeinheiten, ein Werth, welcher dem von Andrews direct bestimmten Werthe (1301; S. 867) sehr nahe kommt.

Die Oxydationswärme des Kupfers wurde dadurch bestimmt, dass 1 g Zink einer verdünnten Auflösung von Kupfervitriol zugesetzt wurde; die dabei entwickelte, durch das Calorimeter gemessene Wärmemenge R betrug 714 Wärmeeinheiten. Es ist aber hier

$$R = A + B - C - x,$$

wenn

für A die Oxydationswärme des Zinks gesetzt wird, welche 1313 ist,

„ B die Verbindungswärme des gebildeten wasserfreien Zinkoxyds mit verdünnter Schwefelsäure, also 316,

„ C die Zersetzungswärme des aufgelösten Kupfervitriols $= 254$.

Nach Einführung dieser Zahlenwerthe ergiebt sich

$$x = 661,$$

während Andrews die Verbrennungswärme des Kupfers zu 600 bestimmt hatte.

Die Verbrennungswärme des Eisens ermittelten Favre und Silbermann durch die Fällung von Kupfer aus einer Lösung von Kupfervitriol durch Eisen und fanden die Wärmemenge, welche bei Verbrennung von 1 g Eisen zu Fe O entwickelt wird, gleich 1351 Wärmeeinheiten.

Durch Einwirkung von 1 g Zink auf eine wässerige Lösung von essigsaurem Bleioxyd ergab sich die Verbrennungswärme des Bleies gleich 266 Wärmeeinheiten, und durch Einwirkung von 1 g Kupfer auf eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd die Verbrennungswärme des Silbers gleich 57 Wärmeeinheiten.

Durch die Einwirkung von 1 g Kalium auf Wasser wurden 1071 Wärmeeinheiten frei; addirt man dazu 884 Wärmeeinheiten, welche durch die Wasserzersetzung absorbirt wurden, so ergiebt sich die

Oxydationswärme des Kaliums . . 1955 Wärmeeinheiten,

durch das gleiche Verfahren ergiebt sich die

Oxydationswärme des Natriums . . 3196 „

Die beiden letzten Zahlen sind mit den übrigen nicht direct vergleichbar, denn sie geben die Wärme, welche durch die Verbindung des Kaliums und des Natriums zu gelöstem Kali und Natron entwickelt wird, während die vorhergehenden Zahlen sich auf die Bildung des wasserfreien Oxyds beziehen.

86 **Zusammenstellung der Wärmeentwickelungen bei der Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen.** Da es uns unmöglich ist, die vielen hierauf bezüglichen Untersuchungen zu berücksichtigen, so geben wir hier nur einige Tabellen, welche einer umfangreichern Zusammenstellung Berthelot's (*Annuaire pour l'an* 1877 *publié par le Bureau des Longitudes p.* 395 bis 442, Pogg. Beibl. I, Seite 666) entnommen sind. Die Autoren sind durch die Anfangsbuchstaben folgendermaassen bezeichnet:

Al = Alluard, A = Andrews, B = Berthelot, D = Dulong, Ds = Desains, Dt = Ditte, Dv = Deville, F = Favre, G = Grassi, Gh = Graham, H = Hautefeuille, Hs = Hess, L = Longuinine, P = Person, R = Régnault, S = Silbermann, T = Thomsen, Tr = Troost, W = Woods.

Die durch * bezeichneten Zahlen sind nicht durch Versuch bestimmt, sondern nach Analogie berechnet. Die Wärmemengen sind in Tausenden von Gramm Calorien angegeben und beziehen sich auf die Bildung eines Molecüls (Aequivalents) in Grammen. Es bedeutet also z. B. die Zahl 22·0 in der ersten Zeile, dass die Bildung von 36·5 g gasförmigen Chlorwasserstoffs so viel Wärme entbindet, dass dadurch 22·0 kg Wasser von 0 auf 1° erwärmt werden könnten.

ildung der wichtigsten chemischen Verbindungen, die Bestandtheile und die Verbindungen bezogen auf den Zustand, in welchem sie sich bei 15° befinden.

Name	Bestandtheile	Aequivalent der Verbindung	Entwickelte Wärme				Autoren
			gasförmig	flüssig	fest	in Lösung	
hlorwasserstoff .	H + Cl	36·5	+22·0	—	—	+ 39·3	T
romwasserstoff .	H + Br[1])	81	+ 8·4	—	—	+ 28·4	T
odwasserstoff . .	H + J	128	— 6·2	—	—	+ 13·2	T
Vasser	H_2 + O	18	+47·2	+ 69·0	70·4	—	D., Hs., F. u. S., G., A., S.
Vasserstoffsuperoxyd	H_5 + O_2	34	—	—	—	+ 46·6	F. u. S., T., B.
chwefelwasserstoff	H_2 + S	34	+ 4·6	—	—	+ 9·2	H., T.
elenwasserstoff .	H_2 + Se	81	— 5·4	—	—	—	H.
mmoniak	H_3 + N	17	+26·7	—	—	+ 35·2	T.
xyammoniak . .	N + H_3 + O	33	—	—	—	+ 47·4	B.
cetylen(C=Diam.)	C_2 + H_2	26	—64·0	—	—	—	B.
ethylen id. . . .	C_2 + H_4	28	— 8·0	—	—	—	D., F. u. S., A., T.
ethyl	2 (C + H_3)	30	+28·0	—	—	—	D., F. u. S., A.
umpfgas	C + H_4	16	+22·0	—	—	—	D., F. u. S., A.
tickoxydul . . .	N_2 + O	44	—18·0	— 13·6	—	—	F. u. S., T.
tickoxyd	N + O	30	—43·3	—	—	—	B.
alpetrigs. Anhydr.	N_2 + O_3	76	—65·6	—	—	— 17·8	B.
Untersalpetersäure	N + O_2	46	—24·3	— 20·0	—	—	B.
alpeters. Anhydrid	N_2 + O_5	108	—44·6	— 39·8	— 31·6	— 14·8	B.
alpetersäure . .	N + 2½ O + ½ H_2O / N + O_3 + H	63	—	—	+ 19·9	+ 27·1	B.
ydroschweflige Säure	S + O + H_2 O	66	—	—	—	+ 17·4	B.
Unterschweflige Säure	S_2 + O_2 + H_2 O	114	—	—	—	+586	T.
chweflige Säure .	S + O_2	64	+77·6	—	—	+ 85·2	D., Hs., F. u. S., H.
chwefelsäure Anhydrid . . .	S + O_3	80	—	—	+111·6	+149·4	D., Hs., F. u. S., A., T., B.
chwefels. Hydrat	S O_2 + O + H_2 O	98	—	+ 54·4	—	+ 71·4	D., Hs., F. u. S., A., T., B.
	S + O_3 + H_2 O	98	—	+132·0	+133·0	+149·0	D., Hs., F. u. S., A., T., B.
	S + O_4 + H_2	98	—	+201·0	+202·0	+218·0	D., Hs., F. u. S., A., T., B.
chwefels. Bihydrat	S O_4 H_2 + H_2 O	116	—	+ 6·2	+ 9·0[1])	—	B.
hosphorsäure . .	P_2 + O_5	142	—	—	+363·8	+405·4	T.
rsenige Säure .	As_2 + O_3	198	—	—	+154·6	+147·0	T.

Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen, die Bestandtheile und die Verbindungen bezogen auf den Zustand, in welchem sie sich bei 15⁰ befinden. (Fortsetzung.)

Name	Bestandtheile	Aequivalent der Verbindung	Entwickelte Wärme gasförmig	Entwickelte Wärme flüssig	Entwickelte Wärme fest	Entwickelte Wärme in Lösung	Autoren
Arsensäure . . .	$As_2 + O_5$	230	—	—	+219·4	+225·4	T.
Borsäure (Bor amorph.)	$B_2 + O_3$	70	—	—	+317·2	+325·6	Tr. u. H.
Unterchlorig. Säure	$Cl_2 + O$	87	— 15·2	—	—	— 5·8	T. u. B.
Chlorige Säure . .	$Cl_2 + O_3$	119	—	—	—	—	
Unterchlorsäure .	$Cl_2 + O_4$	135	—	—	—	—	
Chlorsäurehydrat	$Cl + \frac{1}{2}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$	84·5	—	—	—	— 12·4	B.
Kohlensäure							
C als Diamant	$C + O_2$	44	+ 94·0	—	+100·0	+ 99·6	F. u. S.
C als amorphe Kohle			+ 97·0	—	+103·0	+102·6	
Kohlenoxyd							
C als Diamant	$C + O$	28	+ 25·0	—	—	—	F. u. S., G.
C als amorph			+ 28·0	—	—	—	A., T., B.
Schwefelkohlenst.							
C als Diamant	$C + S_2$	76	— 15·6	— 9·2	—	—	F. u. S.
C als amorph			— 12·6	— 6·2	—	—	
Kieselsäure							
Silicium amorph	$Si + O_2$	60	—	—	+219·2	—	Tr. u. H.
„ krystallis.					+227·3	—	
Zinnoxydul . . .	$Sn + O$	134	—	—	+ 70·2	—	D., A., W.
Zinnoxyd	$Sn + O_2$	150	—	—	+141·2	—	D., A.
Chlorstickstoff . .	$N + Cl_3$	120·5	—	— 38·1	—	—	D. u. H.
3 f. Chlorphosphor	$P + Cl_3$	137·5	+ 68·9	+ 75·8	—	—	B. u. L.
3 f. Bromphosphor	$P + Br_3$	271	—	+ 42·6	—	—	
5 f. Chlorphosphor	$P + Cl_5$	208·5	—	—	+107·8	—	
	$PCl_3 + Cl_2$				+ 32·0	—	
Phosphoroxydchlorid . . .	$P + Cl_3 + O$	153·5	—	+142·4	—	—	
	$PCl_3 + O$			+ 66·6	—	—	
Arsenchlorür . .	$As + Cl_3$	181·5	+ 66·2	+ 74·6	—	—	A.
Antimonchlorür .	$Sb + Cl_3$	228·5	—	—	+ 86·3	—	
Borchlorid	$B + Cl_3$	117·5	+104·0	—	—	—	T. u. H.
Siliciumchlorid							
Silicium amorph	$Si + Cl_4$	170	—	+157·6	—	—	
„ krystallis.				+165·7	—	—	
Cyan (C=Diamant)	$C + N$	26	+ 41·0	—	—	—	D.
Blausäure id. . .	$C + N + H$	27	+ 14·1	— 8·4	—	+ 8·0	B.
Cyankalium . . .	$C + N + H$	65·1	—	—	+ 45·7	+ 42·9	

Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen, die Bestandtheile und die Verbindungen bezogen auf den Zustand, in welchem sie sich bei 15° befinden. (Fortsetzung.)

Name	Bestandtheile	Aequivalent der Verbindung	Entwickelte Wärme				Autoren
			gasförmig	flüssig	fest	in Lösung	
Cyanammonium	$C + N_2 + H_4$	44	—	—	+ 32·7	+ 28·3	B.
Cyanquecksilber	$2C + 2N + Hg$	352	—	—	— 20·4	— 23·4	B.
Cyansilber . . .	$C + N + Ag$	134	—	—	— 18·6	—	B.
Chlorcyan . . .	$C + N + Cl$	61·5	— 21·5	— 13·2	—	—	B.
Jodcyan	$C + N + J$	153	—	—	— 23·1	— 25·9	B.
Cyansaures Kali	$C + N + K + O$	81·1	—	—	+ 116·5	+ 111·3	B.
Ozon	$O + O_2$	—	— 29·6	—	—	—	B.

Die entwickelten Wärmemengen, wenn beide Substanzen gasförmig angenommen werden, sind bei HBr + 12·4, bei HJ — 0·6, bei H_2O + 59·0, bei H_2S + 72, bei SO_2 + 80·2, bei Kohlensäure + 69·0.

Bildung der Metalloxyde nach Thomsen.

Bestandtheile	Aequivalent	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung
K, $\frac{1}{2}O$, $\frac{1}{2}H_2O$	56·1	+ 69·8	+ 82·3
K, H, O		+ 104·3	+ 116·8
Na, $\frac{1}{2}O$, $\frac{1}{2}H_2O$	40	+ 67·8	+ 77·6
Na, H, O		+ 102·3	+ 112·1
Li, $\frac{1}{2}O$, $\frac{1}{2}H_2O$	24	—	83·3
Li, HO			117·8
N, H_3H_2O	35	—	35·2
NH_5O			104·2
Mg, O, H_2O	58	+ 149·0	—
Mg, H_2, O_2		+ 218·0	—
Al, $1\frac{1}{2}O$, $1\frac{1}{2}H_2O$	78·4	+ 199·4	—
Mn, O	71	+ 94·8	—
Mn, O_2	87	+ 116·2	—
Mn_2, O_7, H_2O	240	—	178·0

Bildung der Metalloxyde nach Thomsen.

Bestandtheile	Aequivalent	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung
Fe, O	72	68·2	—
$Fe_2 O_3$	160	191·2	—
Zn, O	81	+ 85·4	—
Zn, O, H_2O	99	+ 82·6	—
Cd, O	128	+ 65·6	—
Pb, O	223	+ 50·2	—
Fl_2, O	424	42·2	39·2
Fl_2, O, H_2O	442	45·4	39·2
Cu_2O	142·8	+ 40·8	—
Cu, O	79·4	+ 37·2	—
Hg_2, O	416	+ 42·2	—
Hg, O	216	+ 30·6	—
Ag_2, O	232	+ 6·0	—

Bildung der Chlorverbindungen der Metalle nach Thomsen.

Bestandtheile	Aequivalent	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung
K, Cl	74·6	+ 105·6	+ 101·2
Na, Cl	58·5	+ 97·7	+ 96·8
Li, Cl	42·5	+ 93·8	+ 102·2
Mg, Cl_2	95	+ 151·0	+ 187·0
Al, Cl_3	132·9	+ 160·9	+ 237·8
Mn, Cl_2	126	+ 112·0	+ 128·0
Fe, Cl_2	127	+ 82·0	+ 100·0
Fe, Cl_3	161·5	+ 96·0	+ 127·7
Ag, Cn	134	+ 22·4	—
Zn, Cl_2	136	+ 97·2	+ 112·8
Cd, Cl_2	183	+ 93·2	+ 96·2
Pb, Cl_2	278	+ 82·8	+ 89·6
Tl, Cl	239·5	+ 48·6	+ 38·5
Cu, Cl	98·9	+ 32·9	—
Cu, Cl_2	134·4	+ 51·6	+ 62·6

Bildung der Chlorverbindungen der Metalle nach Thomsen.

Bestandtheile	Aequivalent	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung
Hg, Cl	235·5	+ 41·3	—
Hg, Cl_2	271	+ 63·2	+ 59·8
Ag, Cl	143·5	+ 29·4	—
K, Br	119·1	+ 95·0	+ 89·9
K, J	166·6	+ 79·8	+ 89·9
Pb, Br_2	367	+ 64·4	+ 74·7
Pb, J_2	461	+ 39·6	—
Cu, Br	143·4	+ 25·0	—
Cu, J	190·4	+ 16·3	—
Cu, Br_2	223·4	+ 40·8	—
Hg, Br	280	+ 32·1	—
Hg, J	327	+ 24·2	—
Hg, Br_2	360	+ 50·6	—
Hg, J	454	+ 34·4	—
Ag, Br	188	+ 22·7	—
Ag, J	235	+ 13·8	—
K C N	65·1	+ 86·7	+ 83·9
Hg $(CN)_2$	252	+ 61·6	+ 58·6

Bildung der hauptsächlichsten festen Salze der Sauerstoffsäuren aus den Elementen, bezogen auf ihren wirklichen Zustand, nach Berthelot.

Salpeters. Salz	N, O_3, K	+ 97·0	Unterschwefligsaures Kali	S_2, O_3, K_2	+ 274·8
	N, O_3, Na	+ 88·6	Kohlensaures Salz Kohlenstoff = Diam.	C, O_3, K_2	+ 277·8
	N_2, O_3, H_4	+ 80·7		C, O_3, Na_2	+ 269·6
	2 N, 2 O_3, Pb	+ 61·4	Ameisensaures Salz .	C, H, K, O_2	+ 155·1
	N, O_3, Ag	+ 6·5	(id.)	C, H, Na, O_2	+ 150·6
Schwefelsaures Salz	S, O_4, K_2	+ 350·8	Essigsaure Salze . .	C_2, H_3, K, O_2	+ 174·2
	S, O_4, Na_2	+ 335·0	(id.)	C_2 H_3, Na, O_2	+ 168·6
	S, O_4, Mg	+ 309·0	Oxalsaure Salze . . .	C_2, K_2, O_4	+ 323·6
	S, O_4, Mn	+ 256·2	(id.)	C_2, Na_2, O_4	+ 313·8
	S, O_4, Pb	+ 222·6			
	S, O_4, Zn	+ 242·0			
	S, O_4, Cu	+ 191·4			
	S, O_4, Ag_2	+ 136·4			

Viertes Capitel.

Wärme und Arbeit.

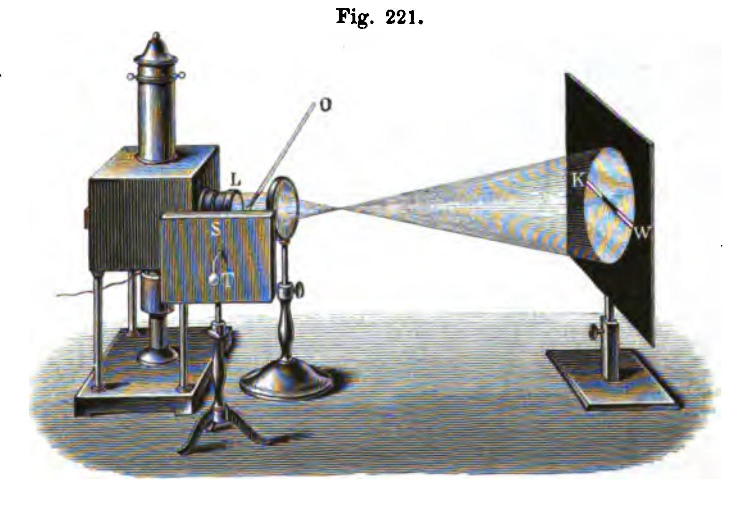
---

87 **Entstehung von Wärme durch Stoss und Reibung.** Setzt man, wie dies meistens geschieht, die Kraft, mit der die Masse Eines Kilogramms von der Erde angezogen wird, gleich Eins, so ist zur Ueberwindung dieser Kraft längs des Weges von einem Meter eine Arbeit = Eins erforderlich. Hebt man also ein Kilogramm ein Meter hoch, so hat man eine Arbeitseinheit geleistet, lässt man dagegen ein Kilogramm ein Meter hoch fallen, so wird eine vorhandene aufgespeicherte Arbeitseinheit verbraucht, um etwas Anderes daraus zu machen. Am Ende des Fallraums von 1 m angelangt, besitzt nämlich das fallende Kilogramm eine Geschwindigkeit $v = 4{\cdot}43$ m per Secunde, folglich eine lebendige Kraft von $\frac{v^2}{2g} = \frac{(4{\cdot}43)^2}{2 \,.\, 9{\cdot}808} = 1$. Es ist also die verbrauchte Arbeitseinheit in eine Einheit lebendiger Kraft verwandelt worden. Entzieht man aber dem fallenden Kilogramm am Ende seines Fallraumes seine lebendige Kraft ebenfalls, indem man dasselbe auf den Boden aufstossen lässt, so dass es daselbst zur Ruhe kommt, so ist eine weitere Reihe von Verwandlungen erfolgt. Es ist erstens vielleicht eine Abplattung des fallenden Körpers oder ein Eindruck in die Bodenfläche hervorgebracht, es wurde zweitens ein Schall erregt, also die Luft in Bewegung gesetzt, was Alles Arbeitsaufwand erfordert; der übrige grössere Theil der verbrauchten Arbeitseinheit ist jedoch in Wärme verwandelt.

Um diese Wärmeentwickelung durch Stoss nachzuweisen, genügt es beispielsweise, mit einem Hammer rasche Schläge auf den

Amboss zu führen; beide werden dabei erwärmt. Dass dabei nicht etwa die allenfalls stattfindende Verdichtung des Eisens die Wärmequelle ist, lässt sich dadurch erweisen, dass durch den Fall oder Stoss auch tropfbare Flüssigkeiten, welche dabei in keiner Weise eine bleibende Verdichtung erleiden, erwärmt werden. Giesst man in einen hohen Glascylinder mit Stöpsel eine Quantität Quecksilber und lässt dasselbe wiederholt auf den Boden des Gefässes fallen, indem man das letztere rasch umwendet, oder indem man das Quecksilber auf und ab schüttelt, so wird es merklich erwärmt. Um diese sowie anderweitig hervorgebrachte geringe Temperaturveränderungen einem grösseren Zuschauerkreise gleichzeitig sichtbar zu machen, kann man sich nach Tyndall's Vorgange einer empfindlichen Thermosäule mit Galvanometer bedienen. Ich selbst benutze dazu ein sehr einfaches Luftthermometer, bestehend aus einer Thermometerröhre mit angesetzter Glaskugel, deren Luftinhalt durch einen Index von gefärbtem Weingeist abgesperrt ist. Fig. 221

Fig. 221.



zeigt die Anordnung des Versuches. Die rechtwinklig umgebogene Thermometerröhre *TO* wird durch die Oeffnung eines doppelten Schirmes *S* gesteckt und in den Objectenraum eines Projectionsapparates *L* (Bd. II, Abtheilung I, §. 107) eingeschoben, so dass von dem rothen Weingeistfaden ein vergrössertes Bild *KW* auf einem durchsichtigen Schirme entsteht. Es gelingt leicht, den Faden an die richtige Stelle zu bringen, wo er dann nahezu ruhig stehen bleibt, so lange die Kugel des Thermometers keine Temperaturänderung erleidet. Mit diesem Apparate kann man alle die hier einschlägigen Experimente anstellen, da er eine grosse Empfindlichkeit besitzt; jedoch eignet er sich nicht zu messenden Versuchen.

Um nun den Versuch der Erwärmung des Quecksilbers durch Stoss zu zeigen, taucht man zuvor die Thermometerkugel in das von unten

genäherte in einer Schale befindliche Quecksilber, um sich zu überzeugen, dass die Temperatur derselben vorher nicht höher ist, als die des Thermometers. Der Faden desselben soll also stehen bleiben oder langsam rückwärts schreiten. Dann schüttelt man das Quecksilber mit der Vorsicht, eine directe Erwärmung desselben durch die Hände zu vermeiden und bringt dasselbe dann neuerdings in Berührung mit der Kugel des Luftthermometers. War die Erwärmung genügend, so eilt der rothe Faden dem Röhrenende *O*, sein Bild dem angeschriebenen Buchstaben *W* (Warm) zu.

J. R. Mayer hat 1842 zuerst gezeigt, dass Wasser durch Schütteln von 12° auf 13° C. erwärmt werden kann. In hohen Wasserfällen, wie z. B. am Niagara, hat das Wasser nach dem Sturze eine etwas höhere Temperatur als vorher. Ebenso kann man die Erwärmung durch den Stoss bei festen Körpern zeigen. Ein 1 kg schweres cylindrisches Bleistück mit Handhabe am einen Ende, dessen anderes Ende eine stumpfe Spitze besitzt, wird zuerst mit der letztern an die Thermometerkugel angelegt, um dessen niedrige Temperatur nachzuweisen; dann lässt man dasselbe etwa zehn Mal 1 m hoch auf die Spitze fallen. Die aus diesen zehn verbrauchten Arbeitseinheiten an der gestossenen Bleispitze erzeugte Wärme kann dann am beschriebenen Apparate deutlich nachgewiesen werden.

Nur beim Stosse vollkommen elastischer Körper, bei welchen keine lebendige Kraft verloren geht, kann deshalb auch keine Wärme hervorgebracht werden.

Noch häufiger als der Stoss ist die Reibung eine Quelle der Wärme.

Wenn wir über eine Rolle mit fixer Axe eine Schnur legen und an beide Enden derselben je ein Kilogrammgewicht anhängen, so tritt zunächst keine Bewegung ein. Uebertragen wir von Aussen dem einen Kilogrammstücke eine Bewegung, indem wir z. B. dasselbe etwas nach abwärts stossen, so beginnt dasselbe zu sinken, das Gegengewicht zu steigen und diese Bewegung dauert gleichförmig fort, falls die Axenreibung gleich Null gesetzt werden kann. Nehmen wir nach Zurücklegung von Einem Meter Fallhöhe die früher von Aussen übertragene lebendige Kraft wieder zurück, indem wir mit der Hand den Stoss des Gewichtstücks aufnehmen, so ist auf der einen Seite eine Arbeitseinheit verbraucht, auf der andern Seite eine solche geleistet worden. Der Arbeitsvorrath des Apparates wurde also nicht vermindert.

Verkleinern wir aber das Gegengewicht auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ kg, so wird für den Verbrauch eines ganzen Kilogrammmeters auf der einen Seite, auf der Gegenseite nur $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ kgm, zurückgewonnen, also der Rest davon, nämlich $\frac{1}{2}$, $\frac{4}{5}$, $\frac{9}{10}$ Arbeitseinheiten in andere Form übergeführt und zwar entweder in lebendige Kraft, welche durch die gesteigerte Endgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt, oder in Wärme, wenn wir durch Reibung diese Endgeschwindigkeit auf Null reduciren. Um dies experi-

mentell nachzuweisen, drückt man einen Metallknopf, welcher an einem Holzstiele befestigt ist, an die mit Tuch oder Leder überzogene Rolle so stark an, dass in Folge der Reibung das sinkende Gewicht am Ende seines Fallraums ohne Geschwindigkeit ankommt. Berührt man sodann mit dem Knopfe das Thermometer T des Apparates Fig. 221, so zeigt sich die Erwärmung und zwar in um so höherem Grade, je kleiner das gehobene Gegengewicht, also je grösser die verbrauchte Arbeit war.

Die Anstellung dieses Versuches ist instructiver als viele andere Versuche von Erwärmung durch Reibung, weil hierbei nicht bloss das Entstehen von Wärme, sondern auch das gleichzeitige Verschwinden von Arbeit demonstrirt werden kann. Handelt es sich aber um Erzeugung grösserer Wärmemengen, so sind folgende Experimente zu erwähnen.

Fig. 222 zeigt eine Vorrichtung, deren sich die Dacota-Indianer zum Feuermachen bedienen. Ein ungefähr 15 cm langer, an beiden Enden etwas zugespitzter Stab $a\,b$ von hartem trockenem Holze wird in

Fig. 222.



eine kleine Vertiefung des Brettes A eingesetzt, auf das obere Ende das Brett B aufgedrückt und dann auf die aus der Figur ersichtliche Weise der Stab in rasche Drehung versetzt. Sobald sich Feuer zeigt, nähert eine zweite Person ein Stück Feuerschwamm, um dasselbe zu entzünden.

Bei diesem Versuche, wie bei der Erwärmung beim Sägen, Bohren, Feilen etc., wird zunächst durch die menschliche Muskelkraft eine Quantität Arbeit aufgewendet, um dem Instrumente lebendige Kraft zu ertheilen. Da aber in Folge der Reibung die Geschwindigkeit eine geringere wird, als sie ohne Reibung sein würde, so kommt nicht die ganze äquivalente Menge lebendiger Kraft wirklich zum Vorschein, sondern es

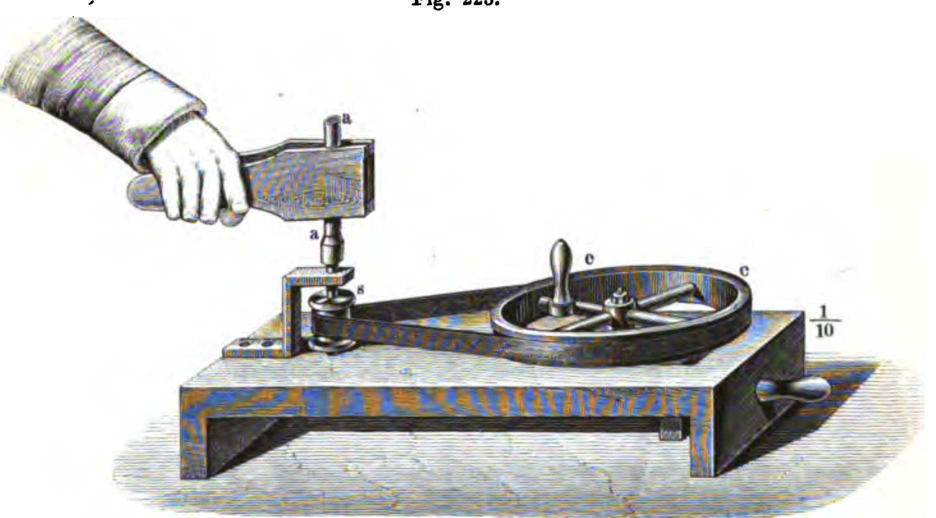
wird ein Theil derselben in Wärme verwandelt. Nicht die Bewegung also, welche noch übrig geblieben, sondern vielmehr jene, welche durch die Reibung aufgehoben wurde, ist die Quelle der Wärme.

Die ersten wissenschaftlichen Versuche über die Entwickelung von Wärme durch Reibung sind wohl die, welche Graf Rumford in der Kanonenbohrerei zu München anstellte (Gilbert's Annal. Bd. XII, S. 554). Damit die Mündung der Kanone, welche beim Gusse oben ist, nicht porös werde, giesst man noch ein cylindrisches massives Metallstück darauf, welches man den verlorenen Kopf nennt. Aus dem verlorenen Kopfe eines metallenen Sechspfünders liess Rumford einen 26 cm langen und 18 cm dicken Cylinder drehen, welcher mit der Kanone nur noch durch einen kleinen Hals zusammenhing. Bei einem der von Rumford angestellten Versuche befand sich dieser Cylinder (dessen Axe gleich der Axe der Kanone und dem Bohrer wie gewöhnlich horizontal lag) in der Mitte eines hölzernen oben offenen Kastens; durch die eine Seitenwand des Kastens ging der erwähnte Hals wasserdicht hindurch, aber so, dass er sich darin drehen konnte. In der gegenüberstehenden Wand war die eiserne Bohrstange befestigt. In den Kasten wurden 9 kg Wasser gegossen. Die Umdrehung der Kanone und des mit Wasser umgebenen Cylinders, also auch die damit verbundene Bohrung des letztern, wurde durch Pferdekraft bewerkstelligt. Bei 32 Umdrehungen in der Minute war die Temperatur des Wassers nach einer Stunde auf 41° C., nach $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 61° C., nach zwei Stunden auf 81° C. gestiegen. $2\frac{1}{2}$ Stunden nach Beginn des Versuchs gerieth das Wasser zum Erstaunen aller Umstehenden wirklich ins Kochen. Zu der Temperatur des siedenden Wassers waren auch der Cylinder und die Bohrstange erwärmt. Es hatten sich während der $2\frac{1}{2}$ Stunden 4145 Gran Bohrspähnchen abgerieben.

In dieser Form lässt sich der Rumford'sche Versuch nicht leicht wiederholen, Tyndall hat aber das gleiche Resultat durch einen sehr eleganten Vorlesungsversuch erreicht. Auf die Rotationsaxe einer Schwungmaschine wird ein messingenes oben offenes, unten geschlossenes Rohr *a*, Fig. 223, aufgeschraubt, welches 12 cm lang und etwas über 2 cm weit ist. Dieses Rohr wird ungefähr zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt und zwischen zwei mit halbkreisförmigen Rinnen versehenen Brettern von hartem Holz gefasst, die einerseits durch ein Charnier verbunden sind, andererseits mittelst der Hand schwach gegen die Röhre angedrückt werden. Wenn nun die Schwungmaschine in rasche Rotation versetzt wird, so findet am Umfange der Röhre eine so starke Reibung statt, dass die Temperatur des Wassers rasch steigt, wie man leicht mittelst eines Thermometers zeigen kann und endlich die Temperatur des Siedepunktes erreicht. — Schliesst man die Röhre luftdicht durch einen nicht allzu fest sitzenden Kork, so wird derselbe durch die Spannkraft der entwickelten Dämpfe fortgeschleudert. Rose'sches Metallgemisch kommt in der Röhre binnen kurzer Zeit zum Schmelzen.

H. Davy brachte durch Reibung zwei Eisstücke in einem luftleeren unter den Gefrierpunkt erkalteten Raum zum Schmelzen.

Fig. 223.



Das Feuermachen mit Stahl und Stein beruht gleichfalls nur auf der Anwendung der durch Reiben entwickelten Wärme, welche hinreicht, um einzelne abgerissene Stahlpartikelchen zum Glühen zu erhitzen, und die jetzt allgemein verbreiteten Streichzündhölzchen werden ebenfalls durch die Wärme entzündet, welche schon durch eine gelinde Reibung der Zündmasse entwickelt wird.

Entstehung von Wärme durch Compression. Alle Körper werden durch Compression erwärmt. Man kann dies z. B. beim Prägen der Münzen beobachten. Bei tropfbaren Flüssigkeiten lässt sich die Erwärmung im Oersted'schen Compressionsapparate zeigen. Für die gasförmigen Körper eignet sich recht gut der in Fig. 224 (a. f. S.) dargestellte Apparat von Favre und Silbermann. 88

In einem metallenen Stiefel lässt sich ein luftdicht schliessender Kolben auf- und abschieben. Im untern Theile des Stiefels sind Oeffnungen angebracht, die mit Glas luftdicht verschlossen sind, so dass man durch diese Oeffnungen hindurch ein auf dem Boden des Apparates stehendes Breguet'sches Thermometer beobachten kann.

Die Gase werden in den Stiefel mittelst zweier Röhren eingeführt; die eine ist an dem Boden des Apparates angebracht und mit einem Hahn verschliessbar, die Oeffnung der andern liegt gerade unter dem Kolben, wenn dieser seinen höchsten Stand hat.

Die Bewegung des Kolbens wird mittelst eines mit der Kolbenstange durch ein Watt'sches Parallelogramm verbundenen Hebels bewerk-

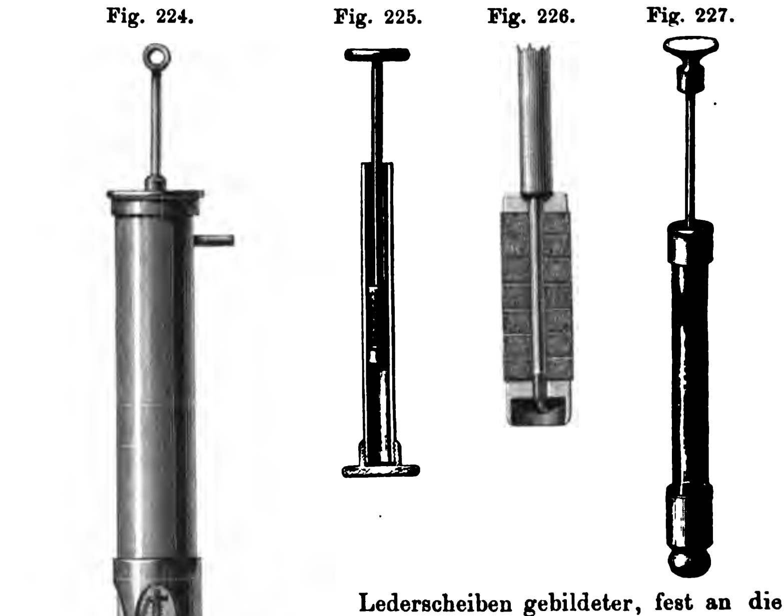
stelligt. Die Arretirung des Kolbens an bestimmten Stellen des Cylinders wird dadurch bewirkt, dass der Hebel durch Bolzen an den entsprechenden Stellen seiner Bahn angehalten wird.

Als der Stiefel ganz mit Luft unter dem Druck der Atmosphäre und von der Temperatur der Umgebung gefüllt war, wurde dieselbe rasch auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens zusammengepresst, und dabei stieg das Thermometer um 13·2⁰.

Nachdem die eingeschlossene comprimirte Luft sich wieder bis zur Temperatur der Umgebung abgekühlt hatte, wurde der Kolben rasch in seine erste Stellung zurückgezogen und dabei sank das Thermometer um 12·8⁰.

Die Temperaturerhöhung durch Compression der Luft lässt sich auch mit Hülfe des pneumatischen Feuerzeuges erläutern. Dieser Apparat besteht aus einer messingenen oder besser aus einer dickwandigen gläsernen unten geschlossenen Röhre, Fig. 225, in welcher sich ein aus

Fig. 224. Fig. 225. Fig. 226. Fig. 227.



Lederscheiben gebildeter, fest an die Wand anschliessender Kolben auf- und abschieben lässt. Dieser Kolben, welcher mit Oel bestrichen sein muss, damit er bei gutem Schluss doch möglichst leicht geht, ist in Fig. 226 in natürlicher Grösse im Durchschnitt dargestellt. Nachdem in die untere Höhlung dieses Kolbens etwas Zunder eingesteckt worden ist, wird er oben in das offene Ende der Röhre hineingeführt und so ein gewisses Luftquantum in derselben abgesperrt. Wenn nun aber, während das

geschlossene Ende des Rohres gegen eine feste Widerlage angestemmt ist, der Kolben durch einen kräftigen Schlag fast bis auf den Boden des Rohres hinabgetrieben und dann rasch wieder herausgezogen wird, so brennt der Schwamm in der Höhlung des Kolbens.

Die bei dem Einstecken des Kolbens abgesperrte Luft wird bei dem raschen Niederdrücken des Kolbens stark comprimirt und die in Folge dieser Compression stattfindende Wärmeentwickelung ist bedeutend genug, um den Schwamm zu entzünden.

Diesen Versuch hat Tyndall auf eine sehr nette Weise abgeändert. In die Röhre eines starken, gläsernen pneumatischen Feuerzeugs, Fig. 227, bringt man ein Stückchen Baumwolle, welches mit Schwefelkohlenstoff getränkt ist. Beim raschen Zusammenpressen der Luft in der Röhre zeigt sich dann ein Lichtblitz innerhalb derselben. Die durch den Druck entstandene Wärme genügt, um den Dampf zu entzünden. Nach A. W. Hofmann kann man auch ein erbsengrosses Bällchen Schiessbaumwolle anwenden.

Um an dem Apparate, Fig. 221, die Erwärmung der Luft mittelst Compression zu zeigen, genügt es, die Mündung eines Blasebalges nahe an die Kugel T zu bringen und rasch Luft auszustossen. Die im Blasebalge comprimirte und in Folge davon erwärmte Luft bestreicht dann, bevor sie sich wiederum ausgedehnt und dadurch wieder abgekühlt hat, die Thermometerkugel. Ein von Tyndall angegebener instructiver Gegenversuch besteht nun darin, dass man Luft in einem Recipienten, z. B. der Kohlensäureflasche, Fig. 157 Seite 249, comprimirt, und nachdem die dabei entwickelte Wärme abgeleitet wurde, die comprimirte Luft mit derselben Temperatur, welche die Umgebung des Thermometers T hat, gegen dasselbe ausströmen lässt. Die Luft verbraucht dann, indem sie sich ausdehnt, ebenso viel Wärme, als sie bei der vorausgegangenen Compression erzeugt hatte, kühlt sich deshalb ab und das Thermometer zeigt diese Temperaturerniedrigung an.

Dieselben zwei entgegengesetzten Wirkungen lassen sich in ähnlicher Weise durch den Luftstrom, den wir aus dem Munde blasen, hervorbringen. Beim Hauchen treiben wir warme Luft aus der Lunge ohne erhebliche Compression zum Munde heraus. Dieselbe bleibt deshalb warm.

Beim Blasen, wobei wir die Luft in der Mundhöhle comprimiren und dann durch die verengte Mundöffnung ausströmen lassen, giebt die Luft die durch die Compression erzeugte Wärme an die Wände des Mundes und an die Lippenränder ab, entweicht also ebenfalls nahezu mit der Körpertemperatur, aber im comprimirten Zustande. Bei der Ausdehnung sinkt dann ihre Temperatur herab, daher ist dieser Luftstrom kühl. Dazu kommt dann allerdings noch in vielen Fällen die abkühlende Wirkung der durch den Luftstrom gesteigerten Verdampfung, wenn die bestrichenen Oberflächen feucht sind.

89 **Mechanisches Aequivalent der Wärme, Bestimmung derselben durch Reibungsversuche.** Dem deutschen Arzte J. R. Mayer zu Heilbronn gebührt das Verdienst, zuerst (1842 „Bemerkungen über die Kraft der unbelebten Natur.“ Ann. Chem. u. Pharm.) in bestimmter Form den Satz ausgesprochen zu haben, dass, wie überhaupt zwischen Ursache und Wirkung ein bestimmtes Grössenverhältniss besteht, so auch bei der Production von Wärme durch mechanische Mittel stets ein unveränderliches Grössenverhältniss zwischen der erzeugten Wärme und der zu diesem Zweck consumirten mechanischen Arbeit bestehen müsse und in der That hat er auch das mechanische Aequivalent der Wärme bereits annähernd richtig bestimmt. Genauer geschah dies später vorzugsweise durch die Versuche von Joule und Hirn.

Die sämmtlichen Methoden zur Bestimmung des Wärmeäquivalents lassen sich in zwei Gruppen theilen. In der ersten Gruppe wird untersucht, wie viel Wärme aus einer gegebenen Menge Arbeit entsteht, in der zweiten, wie viel Arbeit aus einer gegebenen Wärmemenge erhalten werden kann.

Bei den ersten Methoden handelt es sich also durch Reibung, Stoss oder Compression eine genau gemessene Anzahl von Arbeitseinheiten in Wärme zu verwandeln, letztere sorgfältig zu sammeln und calorimetrisch zu messen.

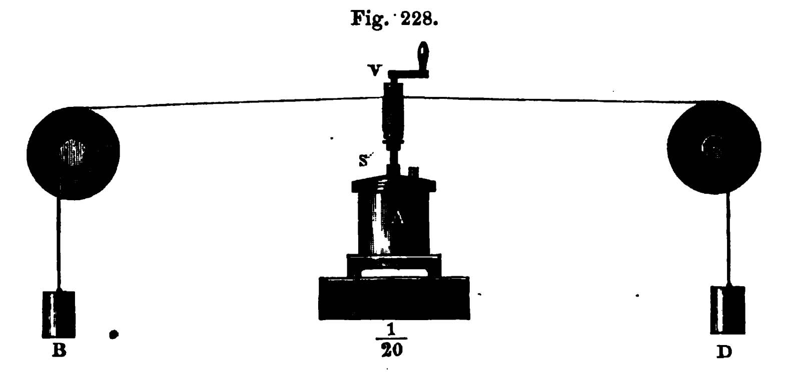
Diese Methode mittelst Reibung hat insbesondere der englische Ingenieur James Prescott Joule in Manchester in Anwendung gebracht. Diesem Physiker gebührt das unbestrittene Verdienst, durch seine mit eminentem Scharfsinn und grösster Ausdauer ausgeführten Messungen den ersten genauen Werth des mechanischen Wärmeäquivalents ermittelt zu haben. Eine nähere Beschreibung seiner Versuche findet sich in seinen gesammelten Abhandlungen, welche von J. W. Spengel ins Deutsche übertragen wurden. Die früheste der Abhandlungen wurde am 21. August 1843 vorgetragen (Philos. Mag. Ser. III, Bd. XXIII). In diesem Jahre machte Joule die Beobachtung, dass beim Durchgange des Wassers durch enge Röhren Wärme erzeugt wird, und zwar, dass eine mechanische Kraft von 770 Fusspfunden verbraucht wird, um die Temperatur von $\frac{1}{2}$ kg Wasser um 1° F. zu erhöhen, woraus sich berechnen lässt, dass hier zur Erzeugung von einer Wärmeeinheit ein Aufwand von 421 Kilogrammometern erforderlich ist, ein Resultat, welches, wie wir sehen werden, von dem durch Compression der Luft erhaltenen nicht viel verschieden ist.

Die berühmtesten Versuche Joule's sind jedoch jene, welche auf der Reibung von Wasser, Quecksilber und Gusseisen beruhen.

In einem kupfernen Gefässe A, Fig. 228, war um eine verticale Axe ein Schaufelrad drehbar, dessen Einrichtung aus Fig. 229 zu ersehen ist; acht Schaufeln von Messingblech, 45° von einander abstehend, befinden sich in der Höhe h, acht andere in der Höhe g. Sie bewegen

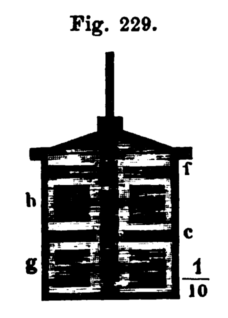
sich zwischen Metallplatten, welche an der Wand des Gefässes befestigt sind, und von denen vier, um einen rechten Winkel von einander abstehend, sich in der Höhe von *f*, vier andere in der Höhe von *c* befanden.

Fig. 228.



Das Gefäss *A*, welches auf einem Schemel von Holz stand, wurde mit Wasser gefüllt und dann die Umdrehung des Schaufelrades in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch die Gewichte *B* und *D* bewerkstelligt, welche durch ihr Niedersinken die Axe des Schaufelrades in gleicher Richtung in Bewegung setzten und welche ungefähr eine Höhe von 1·7 m zu durchfallen hatten. Nachdem dieselben auf dem Boden angekommen waren, wurde durch Ausziehen des Stiftes *s* die Verbindung der Walze *v* mit der Umdrehungsaxe des Schaufelrades gelöst, die Gewichte *B* und *D* wieder aufgewunden, und dann dieselbe Operation wiederholt. Nachdem dies 20 Mal geschehen war, wurde die Temperaturerhöhung gemessen, welche auf diese Weise im Wasser des Behälters *A* hervorgebracht worden war, und welche ungefähr 0·6° F. betrug.

Fig. 229.



Die zur Hervorbringung dieses Effectes verwendete mechanische Kraft ergiebt sich, wenn man die Gewichte mit dem Gesammtfallraum multiplicirt, welchen sie durchlaufen haben, wobei jedoch die lebendige Kraft in Abzug zu bringen ist, mit welcher die Gewichte jedesmal am Boden ankommen.

In der erwähnten Weise hat nun Joule eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, und berechnete aus ihnen, als Mittel nach Anbringung der nöthigen Correctionen, dass ein Aufwand von 773·64 Fusspfund unter den erwähnten Umständen so viel Wärme entwickelt als nöthig ist, um die Temperatur von $\frac{1}{2}$ kg Wasser um 1° F. zu erhöhen, oder im metrischen Maasse: dass eine Wärmeeinheit das thermische Aequivalent eines Arbeitsaufwandes von 424·9 Kilogrammometern ist.

Die Reibung eines eisernen Schaufelrades in Quecksilber ergab die Zahlen 425·0 und 426·2, und die Reibung gusseiserner Platten aneinander 426·7 und 425·5. Als Mittel der genauesten Bestimmungen hat Joule den Werth 424·9 angegeben.

Ein von diesem nicht sehr verschiedenes Resultat erhielt Joule, als er die Wärmemenge, welche in den Windungen eines Elektromagnets frei wird, wenn derselbe zwischen kräftigen Magnetpolen rotirt, mit der mechanischen Kraft verglich, welche zur Hervorbringung dieser Rotation nöthig ist (Phil. Mag. Bd. XXIII). Die in den Windungen des rotirenden Elektromagnets entwickelte Wärme wurde dadurch bestimmt, dass derselbe in der Weise in einer Glasröhre steckte, dass der Zwischenraum zwischen dem Elektromagnet und der Glaswand ein nach allen Seiten verschliessbares Gefäss bildete, welches mit Wasser gefüllt wurde. Durch die bei der Rotation des Elektromagnets entwickelte Wärme wurde die Temperatur des denselben umgebenden Wassers erhöht und diese Temperaturerhöhung gemessen. — Um die mechanische Kraft bestimmen zu können, welche zur Hervorbringung der Rotation erforderlich ist, wurde um die Verlängerung der Rotationsaxe eine Schnur gewickelt und durch ein an dieser Schnur hängendes Gewicht die Umdrehung des Elektromagnets bewerkstelligt. Aus diesen Versuchen berechnete Joule, dass zur Hervorbringung einer Wärmemenge, welche $\frac{1}{2}$ kg Wasser um 1° F. zu erhöhen im Stande ist, eine mechanische Kraft von 838 Fusspfunden nöthig sei, also 1 Wärmeeinheit entsprechend ist einem Arbeitsaufwande von 460 Kilogrammometern.

Favre (Compt. rend. Bd. 46) untersuchte die Wärmeentwickelung bei der Reibung von Stahl auf Stahl in dem Quecksilbercalorimeter und erhielt das Aequivalent 413.

Ingenieur Hirn in Colmar leitete aus seinen Versuchen (*Recherches sur l'équivalent mecanique de la chaleur* 1858) über den Ausfluss des Wassers unter hohem Drucke den Werth 433 ab.

Einen recht zweckmässigen Apparat zur Messung des Wärmeäquivalents durch Reibung, der sich insbesondere auch zu Vorlesungsversuchen eignet, hat J. Puluj (Sitzber. der Wien. Akadem. Band 71, S. 677; auch Pogg. Ann. Bd. 157, S. 437) beschrieben. Fig. 230 giebt eine perspectivische Abbildung desselben in neuverbesserter Form. Auf der verticalen Axe einer Schwungmaschine ist in Wärme isolirender Weise der stählerne Hohlkegel *k* conaxial befestigt. Ein ganz gleicher zweiter Hohlkegel, welcher in den ersteren lose hineingesteckt ist, trägt an seinem Deckel einen Hebelarm *gh*, dessen Ende *h* auf einem Kreisbogen spielt.

Ein an diesem Ende befestigter über eine verticale Rolle *r* gelegter Faden trägt eine Belastungsschale *s*, wodurch es möglich wird, eine Zugkraft von bestimmter Grösse in der Richtung senkrecht auf den Hebel auszuüben. Das Innere des zweiten Stahlkegels wird mit Quecksilber aus-

gefüllt, dessen Temperatur durch ein Thermometer t gemessen werden kann, welches den Deckel längs der Axe durchsetzt.

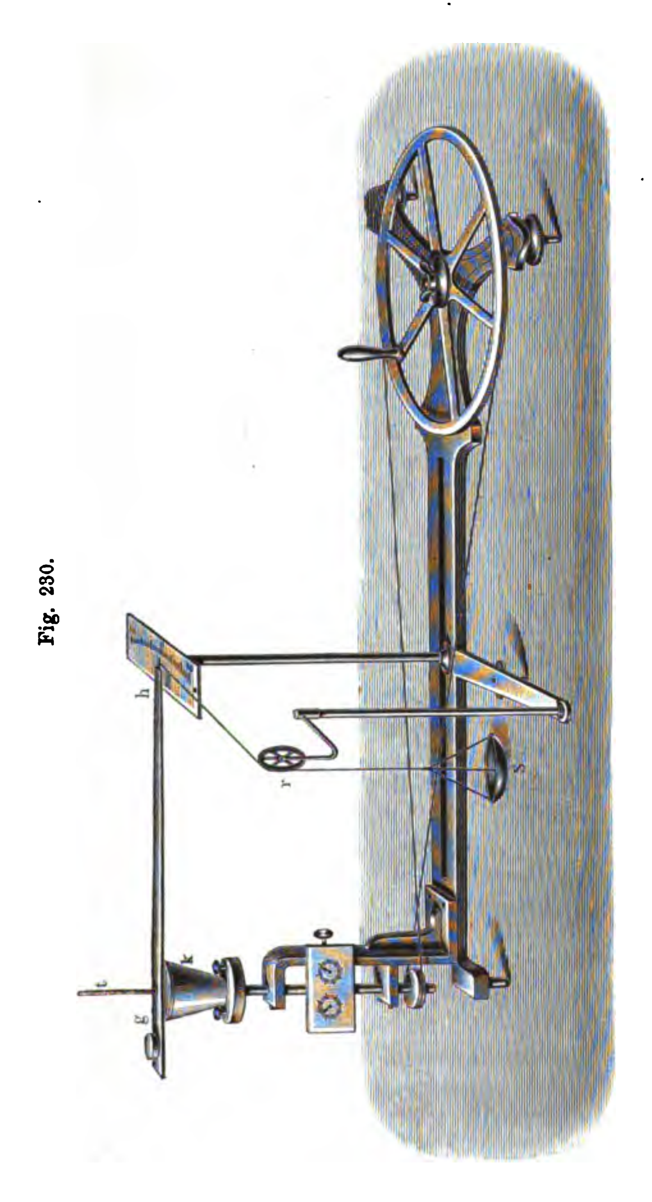


Fig. 230.

Ein Zählwerk, ähnlich dem einer Syrene von Cagniard la Tour (Bd. I, S. 462), gestattet die Anzahl der Umdrehungen n des äussern Kegels zu messen. Dieselbe kann nun so regulirt werden, dass bei einer

bestimmten Belastung der Schale der Hebel auf dem Punkt 0 der Scala stehen bleibt.

Wie man sieht, bildet der innere Kegel sammt Hebel und belastetem Faden einen Prony'schen Zaum oder ein Bremsdynamometer, welcher sich von dem früher (Bd. I, S. 350) beschriebenen im Wesentlichen nur dadurch unterscheidet, dass die Drehungsaxe vertical statt horizontal steht, weswegen die Zugkraft in horizontaler, statt direct in verticaler Richtung angebracht werden muss. Angenommen, das Gewicht der Schale sammt Belastung, weniger dem durch die Reibung in der Rolle compensirten Gewichtchen, betrage P. Die Kraft würde, wenn der Hebel mit derselben einmal im Kreise herumgeführt würde, eine Arbeit $2 l \pi . P$ leisten. Während n Umdrehungen machte dies eine Arbeit gleich $2 n \pi l P$ Kilogrammmetern aus. Diese ganze Arbeit wird, da der Hebel in Ruhe bleibt, durch die Reibung in Wärme umgesetzt.

Sind nun ferner t und t' die (wegen der Verluste in die Umgebung in bekannter Weise corrigirten) Temperaturen des Quecksilbers vor und nach dem Versuche, W der Wasserwerth des Apparates, so ist die erzeugte Wärmemenge $= W(t' - t)$, mithin das Verhältniss der aufgewendeten Arbeit zur erzeugten Wärme, d. h. das mechanische Aequivalent der Wärme

$$S = \frac{2 \pi n l P}{W(t' - t)}.$$

Bei Puluj's Apparat betrug das Gewicht des äussern Kegels 22·174 g
„ „ „ „ „ „ „ innern „ 40·250 „
„ „ „ „ „ „ „ Quecksilbers 187·770 „

woraus sich mit Berücksichtigung des Thermometers der Wasserwerth $W = 0·0139987$ kg ergab.

Die Länge des Hebelarms war $l = 0·3034$ m. Die Reibung der Rolle compensirte 0·7 g.

Die Belastung P betrug ungefähr 0·020 kg, die Erwärmung binnen 50 Secunden etwas über zwei Grade. Das aus 28 Versuchen abgeleitete Aequivalent ergab zwischen 440·2 und 410·6, im Mittel 425·2 ± 5·4 (mittleren Fehler), was mit Joule's Versuchen sehr gut übereinstimmt*).

90 **Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Stossversuche.** Hirn hat auf folgende Weise, welche wohl mehr instructiv als genau ist, die beim Stoss verbrauchte Arbeit und erzeugte Wärme gemessen.

Ein 350 kg schwerer Cylinder A von Schmiedeeisen, den wir den Hammer nennen wollen, ist an zwei Paar ungefähr 3 m langen Seilen so aufgehängt, wie es Fig. 231 erläutert. Ihm gegenüber ist in ähn-

*) Der beschriebene Apparat wird vom Mechaniker Eiss, Wien VI. Stumpergasse 10, geliefert.

licher Weise aufgehängt ein prismatischer 941 kg schwerer Sandsteinblock B angebracht, den wir den Amboss nennen wollen und welcher

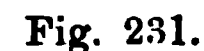
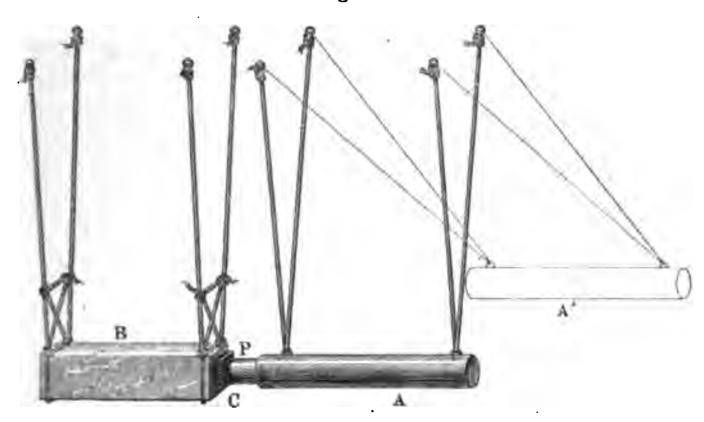


Fig. 231.



auf der dem Hammer zugewendeten Seite mit einer eisernen Platte C bekleidet ist.

Zwischen Hammer und Amboss wurde nun ein cylindrisches, 2948 kg schweres Bleistück P, von einer leichten Holzgabel getragen, aufgestellt. Dieses Bleistück war seiner Axe nach zum Theil ausgehöhlt, wie der Durchschnitt Fig. 232 zeigt. Seine Temperatur wurde vor dem Versuch mittelst eines in die Höhlung eingeführten Thermometers gemessen und gleich 7·87° gefunden.

Fig. 232.

Nun wurde der Hammer durch einen Flaschenzug zurückgezogen, bis er sich in der Lage A' befand und dann wieder losgelassen. In seine Gleichgewichtslage zurückfallend, übte er einen gewaltigen Stoss gegen das Bleistück aus, welches dadurch zusammengedrückt und erwärmt wurde. Es wurde aber keineswegs die ganze lebendige Kraft des herabfallenden Hammers zur Compression des Bleies verwendet, denn nach dem Stoss fuhren Steinblock und Eisencylinder wieder etwas auseinander. Bei einem derartigen Versuch war

die Fallhöhe des Hammers	1·166 m
Steighöhe desselben nach dem Stoss . . .	0·087 „
Steighöhe des Ambosses nach dem Stoss . .	0·103 „

Die lebendige Kraft, welche der eiserne Hammer durch das Herabfallen erlangt hatte, war also:

$$L = 350 \, . \, 1·166 = 408·100 \text{ Meterkilogramm};$$

die lebendige Kraft, mit welcher Hammer und Amboss nach dem Stoss wieder auseinander fuhren, war aber

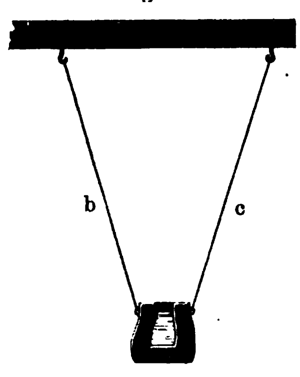
$$l = 0·103 \, (941 + 2·95) + 0·087 \, . \, 350 = 127·677 \text{ mkg};$$

die zur Compression des Bleies aufgewendete lebendige Kraft ist also

$$L - l = 408{\cdot}100 - 127{\cdot}677 = 280{\cdot}423 \text{ mkg}.$$

Um die **Wärmemenge** zu bestimmen, welche durch die Compression des Bleies entwickelt worden war, wurde das Bleistück nach empfangenem Stoss rasch zwischen Hammer und Amboss weggezogen und mittelst zweier Fäden, welche schon vorher an demselben befestigt waren, in der durch Fig. 233 erläuterten Weise aufgehängt. In die Höhlung des comprimirten Bleistücks wurden 18·5 g Wasser von 0⁰ eingegossen und die Temperatur desselben, welche nach kurzer Zeit gleich der des Bleies selbst war, mittelst eines eingesenkten Thermometers bestimmt. Diese Temperatur war

Fig. 233.



4 Minuten nach dem Stoss . .	$12{\cdot}10^0$
8 " " " " . .	$11{\cdot}75^0$.

In vier Minuten, vom Ende der vierten bis zum Ende der achten Minute, betrug also die Abkühlung $0{\cdot}35^0$. Nehmen wir nun an, was wenigstens annäherungsweise gelten kann, dass die Abkühlung während der ersten vier Minuten nach dem Stoss zur Abkühlung während der folgenden vier Minuten sich verhalte wie die Endtemperatur dieser Perioden, so haben wir

$$11{\cdot}75 : 0{\cdot}35 = 12{\cdot}1 . x,$$

woraus sich $x = 0{\cdot}36^0$ ergiebt. Danach wäre also die Temperatur des Bleistücks im Moment der Compression gewesen

$$12{\cdot}10 + 0{\cdot}36 = 12{\cdot}46^0,$$

die Erwärmung durch den Stoss betrug also

$$12{\cdot}46 - 7{\cdot}87 = 4{\cdot}59^0,$$

demnach aber ist die durch den Stoss entwickelte Wärmemenge

$$4{\cdot}59 . 2{\cdot}948 . 0{\cdot}03145 + 12{\cdot}46 . 0{\cdot}0185 = 0{\cdot}656 \text{ Calorien},$$

da 0·03145 die specifische Wärme des Bleies ist.

Dividiren wir die zur Compression des Bleies verwendete Arbeit 280·423 mkg durch die entsprechende Wärmemenge 0·656 Calorien, so erhalten wir die zur Hervorbringung von einer Calorie nöthige Arbeit

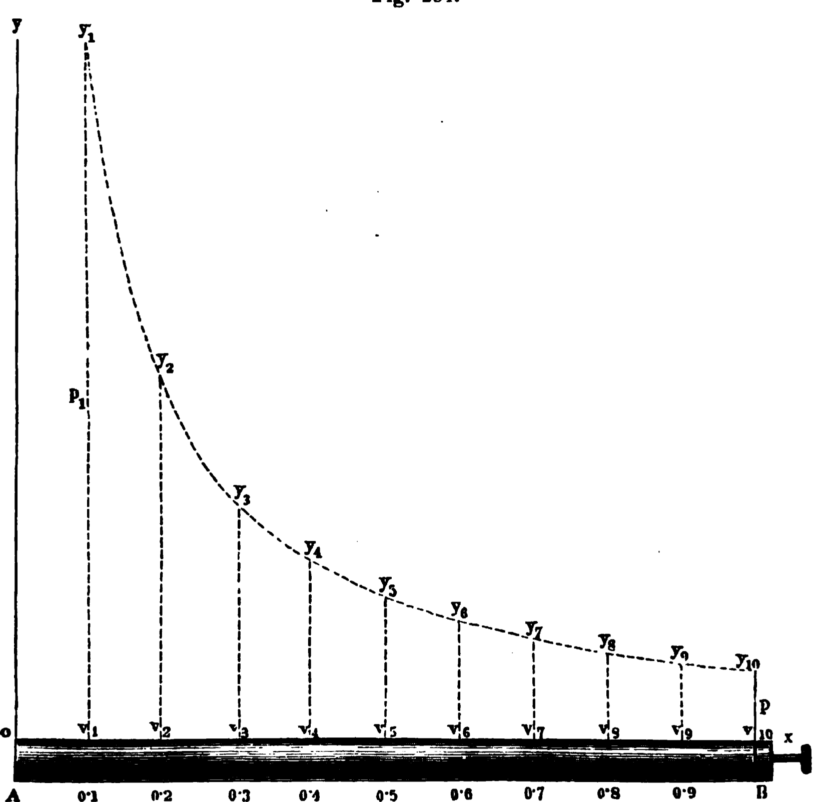
$$\frac{280{\cdot}423}{0{\cdot}656} = 427 \text{ mkg}.$$

Statt dieser Zahl ergiebt sich 425·2, wenn man die Abkühlung des Bleies nicht näherungsweise, wie es oben geschehen ist, sondern nach genauen Formeln berechnet.

Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Compression der Gase. 91 Drückt man ein gemessenes Gasquantum auf ein kleineres Volum zusammen, so wird dabei Arbeit aufgewendet und Wärme erzeugt. Berechnet man diese Arbeit und bestimmt die daraus entstandene Wärmemenge, so erhält man die Daten zur Berechnung des Wärmeäquivalents.

In der cylindrischen Röhre AB, Fig. 234, sei ein Gasquantum durch den Kolben k luftdicht abgeschlossen. Wird die Temperatur des Gases constant erhalten, so steigt der Druck beim Hineinschieben des

Fig. 234.



Kolbens nach dem Mariotte'schen Gesetze. Trägt man die Volumina als Abscissenwerthe, die Drucke als Ordinaten auf, so erhält man die Curve $y_1\, y_{10}$, welche, wie wir im §. 23 gezeigt, eine gleichseitige Hyperbel ist und als isothermische Curve der Gase bezeichnet wird. Es betrage nun der Flächeninhalt des Kolbens a Quadratmeter, der Druck per Quadratmeter in Kilogrammen (welcher erhalten wird, indem man

den Druck in Atmosphären mit 10334 multiplicirt) sei für die Kolbenstellung in $v_{10} = p$. Es lastet also auf der ganzen Kolbenfläche bei v_{10} ein Druck $= ap$ Kilogramm. Würde nun dieser Druck constant bleiben, während der Kolben um die Strecke von s Metern verschoben wird, so wäre die vom Kolben geleistete Arbeit $= s a p$. Da nun $s a =$ dem Product aus Cylinderhöhe mit Querschnitt = der Volumsverminderung des Gases $v - v'$ ist, so würde die Grösse der geleisteten Arbeit durch das Product $(v - v')\, p$ ausgedrückt sein. Weil aber der Druck sich ändert, so muss für p der mittlere Druck während der Compression gesetzt werden. Die angestellte Betrachtung, welche leicht verallgemeinert werden kann, führt also zu dem Satze: Wird ein Gas (oder überhaupt eine elastische Flüssigkeit) comprimirt, so ist die dabei geleistete Arbeit gleich dem Producte aus der Volumsverminderung mit dem während derselben herrschenden mittleren Drucke.

Wenn in dem Diagramm der Fig. 234 die Abscissen die Volumina, die Ordinaten die Drucke darstellen, so stellt offenbar das zwischen den Ordinaten der Punkte v und v' liegende Flächenstück unter der Curve die Arbeit dar, welche geleistet werden muss, um bei constanter Temperatur das Gas vom Volum v auf das Volum v' zu comprimiren. Entsprechen den Abscissen v und v' die Ordinaten p und p', so ist nach einem bekannten Satze der Geometrie der Inhalt jenes Flächenstückes, also auch die zu berechnende Arbeit:

$$L = v\,p\;.\;log\;nat\;.\;\frac{v}{v'} = v\,p\;.\;2{\cdot}3026\;log\;\frac{v}{v'}$$

oder, da

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p},\qquad L = v\,p\;.\;2{\cdot}3026\;log\;\frac{p'}{p} \qquad \ldots\ldots\ 1)$$

Um also beispielsweise ein Kilogramm Luft, welches bei 0^0 und 760 mm Druck ein Volum $= \frac{1}{1{\cdot}293} = 0{\cdot}7733$ cbm besitzt, auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volums zu comprimiren, braucht man eine Arbeitsmenge, die sich folgendermaassen berechnen lässt. Wir haben $v = 0{\cdot}7733$, $p = 10334$, $p' = 103340$, also $L = 0{\cdot}7733\;.\;1{\cdot}0334\;.\;2{\cdot}3026\;log\;10$ $= 18400$ kgm.

Wollten wir dieses Beispiel ohne Zuhilfenahme der Formel 1) durch ein Annäherungsverfahren berechnen, so könnten wir so verfahren. Wir theilen das ganze Volum v in eine Anzahl, z. B. zehn gleiche Theile, und denken uns die Compression ruckweise, jedesmal um $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volums fortschreitend. Wir berechnen dann den mittleren Druck während dieser neun Compressionen und durch Multiplication mit $\frac{1}{10}\,v$

die jedesmalige Arbeit. Die Summe dieser Arbeiten ist dann die Gesammtarbeit. Folgendes sind die Elemente dieser Rechnung:

Nummer der Partialcompression	Druck am Anfang	Druck am Ende	Arbeit	
			Mittlerer Druck	Volum-verminderung
1	10334	$^{10}/_{9}$. 10334	1·06 . 10334	. 0·07733
2	$^{10}/_{9}$. 10334	$^{10}/_{8}$. 10334	1·18 . 10334	. 0·07733
3	$^{10}/_{8}$. 10334	$^{10}/_{7}$. 10334	1·34 . 10334	. 0·07733
4	$^{10}/_{7}$. 10334	$^{10}/_{6}$. 10334	1·55 . 10334	. 0·07733
5	$^{10}/_{6}$. 10334	$^{10}/_{5}$. 10334	1·83 . 10334	. 0·07733
6	$^{10}/_{5}$. 10334	$^{10}/_{4}$. 10334	2·25 . 10334	. 0·07733
7	$^{10}/_{4}$. 10334	$^{10}/_{3}$. 10334	2·92 . 10334	. 0·07733
8	$^{10}/_{3}$. 10334	$^{10}/_{2}$. 10334	4·17 . 10334	. 0·07733
9	$^{10}/_{2}$. 10334	10 . 10334	7·50 . 10334	. 0·07733
			Summa 23·80 . 10334	. 0·07733 = 19018

Dieser Werth musste nothwendiger Weise etwas zu gross ausfallen, da wir nach diesem Verfahren statt des Flächenraums unter der Curve die Summe der Flächenräume der Trapeze erhalten, welche durch geradlinige Verbindungen der Punkte y_1, y_2, y_3 . . . bis y_{10} entstehen. Letztere Fläche ist aber offenbar grösser. Wir könnten uns jedoch beliebig genau dem wahren Werthe nähern, wenn wir das Volum v statt in zehn, in eine grössere Anzahl Theile theilten.

Nun können wir die einschlägigen Versuche von Joule beschreiben. In ein starkes kupfernes Gefäss von ungefähr 2·23 l Inhalt wurde in ähnlicher Weise wie in den Kolben einer Windbüchse durch eine aufgeschraubte Druckpumpe Luft eingepresst und zwar bis dieselbe nahezu eine Spannkraft von 22 Atmosphären erreicht hatte. Während dieser Operation war nun der kupferne Behälter A sammt der Druckpumpe in ein Gefäss eingetaucht, welches 20·5 kg Wasser enthielt. Durch 300 Kolbenstösse wurde die Luft im Gefäss von 1 bis 21·654 Atmosphären verdichtet und dabei so viel Wärme entwickelt, dass die Temperatur des Kühlwassers um 0·357° C. steigt. Diese Temperaturerhöhung rührt aber nicht allein von der Compression der Luft, sondern auch von der Kolbenreibung her. Um letztere zu eliminiren, wurde das Rohr, durch welches die Luft eingetreten war, verschlossen, und nun fand sich, dass durch 300 Kolbenstösse, welche jetzt nicht von einer Compression der

Luft im Behälter begleitet waren, die Temperatur des Kühlwassers um 0·165° C. erhöht wurde. Auf Rechnung der Compression der Luft kommt also beim ersten Versuch eine Temperaturerhöhung von 0·192° C. Diese Temperaturerhöhung ist klein genug, um die von der Luft selbst aufgenommene und behaltene Wärme vernachlässigen zu können, so dass man also annehmen kann, die Compression habe bei constanter Temperatur stattgefunden.

Aus den Messungen des Volums der Luft bei normalem Drucke und der Capacität des Gefässes konnte mit Hülfe der obigen Formel 1) die aufgewendete Arbeit, aus dem Wasserwerthe und der Temperaturerhöhung nach Anbringung einiger Correction die Wärmemenge und endlich das Zahlenverhältniss aus Arbeit und Wärme berechnet werden. Auf diese Weise wurde erhalten 452·5, bei einer Compression auf 10·5 Atmosphären 437·2. Diese Zahlen sind weniger verlässlich als die aus der Reibung abgeleiteten. Sie stimmen aber dennoch genau genug, um die dem Versuche zu Grunde liegende Annahme zu bestätigen, dass die Luft, wie jedes andere annähernd vollkommene Gas, bei derselben Temperatur unter den verschiedensten Drucken eine gleiche Menge Wärme enthält, da sie alle aus der äussern aufgewendeten Arbeit erzeugte Wärme an das Calorimeterwasser abgiebt. Man kann daher sagen, die Energiedifferenz zwischen Luft verschiedener Spannung, aber gleicher Temperatur sei gleich Null, oder ihr Energieinhalt sei nur von der Temperatur abhängig. Dasselbe gilt von allen vollkommenen Gasen.

92 **Ableitung des mechanischen Wärmeäquivalents aus der Ausdehnung der Gase.** Die bisherigen Methoden hatten das Gemeinsame, dass Arbeit in Wärme verwandelt wurde. Man kann nun aber auch umgekehrt verfahren, nämlich ein gemessenes Wärmequantum in Arbeit umsetzen und die letztere bestimmen.

Joule hat dies mittelst einer Abänderung des im vorigen Paragraphen beschriebenen Apparates ausgeführt. Das erwähnte kupferne Reservoir wurde mit Luft von gemessener Spannung gefüllt und dann die Pumpe abgeschraubt. Statt dessen wurde an einer andern Stelle ein Schlangenrohr angesetzt, welches mittelst eines Schraubenhahns mit dem Recipienten derart in Communication gesetzt werden konnte, dass die Luft nur sehr allmälig in das Schlangenrohr eintreten konnte. Reservoir und Schlangenrohr wurden in das Calorimeter gesetzt, die austretende Luft in einem Recipienten zum Zwecke der Messung aufgefangen. Indem nun die Luft innerhalb des Schlangenrohrs bei nahezu constanter Temperatur sich ausdehnt, leistet sie dieselbe Arbeit, welche früher zu deren Compression verbraucht worden ist und verbraucht dazu ebenso viel Wärme, als bei ihrer Compression frei geworden war. Diese Wärme wird im Calorimeter gemessen. Joule erhielt dabei für die Anfangsdrucke 21 und 10 Atmosphären die Aequivalentzahlen 450·9 und 447·6.

Wenn man sagt, die Ausdehnung bringe Kälte hervor, so ist dies nicht genau ausgedrückt; denn nicht die Ausdehnung als solche, sondern die meistens damit verbundene Arbeitsleistung ist die Quelle der Abkühlung. Wenn dies richtig ist, so muss eine Ausdehnung, bei welcher das Gas keine Arbeit zu leisten braucht, auch keine Abkühlung bewirken können. Dieser wichtige Satz ist experimentell bestätigt worden, was nicht wenig zur Förderung der Wärmetheorie beigetragen hat.

Man könnte versucht sein, dieses Experiment in der Weise anzustellen, dass man mittelst der Luftpumpe die Luft unter einer Glocke rasch verdünnt. Da dabei wir selbst die Arbeit leisten, nämlich den Kolben ziehen, so braucht ihn die Luft nicht zu schieben, sie arbeitet also nicht, darf also keine Abkühlung zeigen. Allein dies wäre ein Irrthum. Die Luft arbeitet in diesem Falle mit. Allerdings ist sie nicht allein im Stande, den Kolben zu schieben, aber sie übt fortwährend einen Gegendruck aus, der zur Folge hat, dass uns das Pumpen leichter wird. Die uns dabei abgenommene Arbeit also wird von der Luft geleistet und deshalb sinkt auch ihre Temperatur.

Joule hat den Versuch zuerst in der richtigen Weise angestellt, indem er zwei kupferne durch ein Rohr mit Hahn verbundene Recipienten, deren einer leer gepumpt war, während der andere comprimirte Luft enthielt, in ein Calorimeter setzte und dann den Hahn öffnete. Es zeigte sich kein Wärmeverbrauch. Ausdehnung für sich ohne gleichzeitige Arbeitsleistung ist also keine Abkühlungsquelle.

Hier muss noch ein Umstand hervorgehoben werden. Setzt man die beiden Recipienten in getrennte Calorimeter und stellt dann die Verbindung her, so dass die comprimirte Luft aus dem ersten in den zweiten leeren überströmt, so bemerkt man beim ersten eine Abkühlung, beim zweiten eine ebenso grosse Erwärmung. Dies erklärt sich einfach. Die ersten Antheile Luft, welche in den zweiten leeren Recipienten überströmten, werden durch die nachfolgenden wieder comprimirt, die zurückbleibende Luft im ersten Recipienten leistet also doch eine gewisse Arbeit, welche aber dann wieder zur Compression verbraucht wird. Es führt also der Versuch, wenn auch nicht zu einem Verbrauch der vorhandenen Wärmemenge, doch zu einer ungleichen Vertheilung derselben, die bei der ersten Versuchsmethode im gemeinschaftlichen Calorimeterwasser wieder ausgeglichen wird.

Es soll gleich hier bemerkt werden, dass spätere sehr genaue Versuche ergeben haben, dass doch auch bei der Ausdehnung der Luft und noch vielmehr bei jener von Gasen, welche wie Kohlensäure ihrer Condensation näher stehen, eine geringe Abkühlung eintritt, auch wenn keine äussere Arbeit geleistet wird. Dies beweist, dass auch die Luft kein ganz vollkommenes Gas ist; denn wenn die Entfernung ihrer Theile von einander einen Arbeitsverbrauch bedingt, so folgt daraus, dass Kräfte zwischen denselben auftreten, die zwar gering, aber doch nicht gleich Null sind.

93 **Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents aus den specifischen Wärmen der Gase.** Auf der Ausdehnung der Gase durch Temperaturerhöhung derselben beruht eine andere Methode der Berechnung des Wärmeäquivalents, welche deshalb von grossem Interesse ist, weil sie die erste ist, welche überhaupt angewendet wurde. J. R. Mayer hat dieselbe in seiner Abhandlung: „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur" im Mai 1842 (Seite 11 seiner gesammelten Schriften 2. Aufl.) zuerst angeführt, wobei er als Resultat den Werth des Aequivalents = 365 fand. Nachdem später von Régnault genauere Zahlen über die specifische Wärme der Luft zur Verfügung gestellt waren, konnte ein richtigerer Werth aus denselben berechnet werden, der dann auch mit Joule's Messungen sehr gut übereinstimmt. Wir geben hier diese Berechnung nach Mayer's Methode mit Benutzung der genaueren Zahlen.

Denken wir uns neben einander zwei cylindrische Gefässe A und B von 1 qm Querschnitt. In der Höhe von 1 m seien dieselben durch einen Kolben abgeschlossen. Es enthalte jedes Gefäss ein 1 cbm Luft von 0° und 760 mm Druck. Der Kolben in A sei befestigt, der in B ohne Reibung beweglich und sein Gewicht durch eine Rolle mit Schnur und Gegengewicht aufgehoben, so dass nur der Druck der Atmosphäre wirksam ist.

Wir denken uns nun die Luft beider Gefässe von 0° auf 272·6° erhitzt. Im Gefässe A steigt dann der Druck aufs Doppelte, während das Volum constant bleibt, im Gefässe B hingegen wird das Volum verdoppelt, während der Druck gleich dem einer Atmosphäre bleibt. Bei der Berechnung der zur Erhitzung auf 272·6° nöthigen Wärmemenge müssen wir daher im Falle A die specifische Wärme der Luft bei constantem Volum = 0·1685, dagegen im Falle B die specifische Wärme der Luft bei constantem Druck = 0·2377 in Anwendung bringen. Die Masse der Luft beträgt beide Male 1·293 kg. Die Wärmemengen berechnen sich demnach:

$$\text{In } A \; : w_1 = 1{\cdot}293 \,.\, 272{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}1685 = 59{\cdot}4267 \text{ Calorien.}$$
$$\text{„ } B \; : w_2 = 1{\cdot}293 \,.\, 272{\cdot}6 \,.\, 0{\cdot}2375 = 83{\cdot}7825 \text{ „}$$

Der Mehrbetrag im Falle B macht 83·7825 — 59·4267 = 24·3558 Calorien.

Dieser Mehrbetrag von Wärme wurde verbraucht, um die Arbeit zu leisten, welche zur Hebung des Kolbens von 1 qm Querschnitt gegen den Luftdruck auf 1 m Höhe erforderlich ist. Der zu überwindende Widerstand beträgt demnach 10334 kg, die ganze Arbeit also 10334 kgm. Durch je Eine Wärmeeinheit werden also hervorgebracht:

$$\frac{10334}{24{\cdot}3558} = 424{\cdot}3 \text{ Arbeitseinheiten.}$$

Führen wir nun allgemeine Zahlen ein und bezeichnen mit:

$J = 424$ das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit,

$A = \frac{1}{J} = \frac{1}{424} = 0{\cdot}002358$ das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit,

$a = \frac{1}{\alpha} = 272{\cdot}6$ den absoluten Nullpunkt der Temperatur,

$c_p = 0{\cdot}2375$ die specifische Wärme der Luft bei constantem Druck,
$c_v = 0{\cdot}1685$ „ „ „ „ „ „ „ Volum,

$R = \frac{PV}{T}$, worin V das Volum von 1 kg Luft, P den Druck in Kilogrammen auf die Flächeneinheit bedeutet, die Zahl, welche auch oft die Constante des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes genannt wird.

Der Werth dieser Zahl ist:

$$R = \frac{10334 \cdot \frac{1}{1{\cdot}293}}{272{\cdot}6} = 29{\cdot}3.$$

Diese Zahl R hat aber noch eine andere Bedeutung. $\frac{1}{1{\cdot}293} = 0{\cdot}7733$ ist nämlich das Volum von 1 kg Luft in Cubikmetern. Da sich dasselbe bei der Erwärmung um 1^0 um $\frac{1}{272{\cdot}6}$ vergrössert, so ist $\frac{1}{1{\cdot}293} \cdot \frac{1}{272{\cdot}6}$ die Volumzunahme bei der Erwärmung um 1^0. Diese multiplicirt mit dem Druck auf die Flächeneinheit giebt die dabei geleistete Arbeit. Dieser Druck beträgt beim Normalbarometerstand 10334 kg per Quadratmeter. Demnach ist also $\frac{10334}{1{\cdot}293 \,.\, 272{\cdot}6} = 29{\cdot}3 = R$ die Arbeit, welche 1 kg Luft durch die Ausdehnung unter Atmosphärendruck bei der Erwärmung um 1^0 C. leistet. Diese Arbeit, dividirt durch das Arbeitsäquivalent J, giebt die Wärmemenge, welche aufgewendet werden muss, um diese Arbeit zu leisten. Diese Wärmemenge ist aber andererseits $= c_p - c_v$. Wir haben also die Beziehung

$$\frac{R}{J} = AR = c_p - c_v = c_v\,(k - 1).$$

Diese wichtige Beziehung gestattet, da c_p durch Régnault's Bestimmungen genau bekannt ist, aus gemessenen Werthen von k den Werth von J oder umgekehrt zu berechnen.

Setzt man, wie oben angegeben, $c_p = 0{\cdot}2375$, $k = 1{\cdot}4$, so wird $c_v = 0{\cdot}1696$, $J = 431$, während Joule im Mittel 424 gefunden hat. Geht man umgekehrt von $J = 424$ aus, so erhält man $c_v = 0{\cdot}1684$, $k = 1{\cdot}41$.

Da in dem Ausdrucke für die Zahl R im Nenner das specifische Gewicht 1·293 vorkommt, so ist dieselbe für verschiedene Gase verschie-

den. Dagegen muss das Product Rs, worin s das specifische Gewicht eines Gases bedeutet, für alle vollkommenen Gase gleich gross sein. Da nun aber

$$ARs = c_p s - c_v s = \text{Const.},$$

so folgt daraus, dass die beiden Raumcapacitäten für alle vollkommenen Gase sich um die gleiche Differenz unterscheiden.

94 **Compression der Gase ohne Wärmeabgabe, potenzirtes Mariotte'sches Gesetz, adiabatische Curve.** Bei der Aufstellung des Mariotte'schen Gesetzes haben wir die gegenseitige Abhängigkeit von Druck und Volum unter der Annahme untersucht, dass bei den Aenderungen dieser Grössen die Temperatur constant erhalten werde. Comprimirt man ein Gas, so steigt seine Temperatur, weil die aufgewendete Arbeit in Wärme umgesetzt wird. So lange diese Wärme nicht an die Umgebung abgeführt, also die ursprüngliche Temperatur nicht wieder hergestellt ist, gilt daher das Mariotte'sche Gesetz nicht, sondern der Druck muss begreiflicher Weise höher sein, als er nach diesem Gesetz sich ergäbe. Es soll nun untersucht werden, nach welchem andern Gesetze Druck und Volumen sich verhalten, wenn keine Wärme zu- oder abgeführt wird. Man denkt sich also die Wände des Compressionsgefässes für Wärme ganz isolirt oder undurchgängig (adiabatisch). Es stelle AB, Fig. 235, die am linksseitigen Ende verschlossene, am rechtsseitigen Ende einen luftdichten Kolben k enthaltende Röhre vor, in welcher die Luft comprimirt wird. Die Volumina und Drucke seien wiederum auf dem Coordinatensystem aufgetragen. Die Curve yz ist dann die bekannte isothermische Curve, welche das Mariotte'sche Gesetz $vp = v'p'$ darstellt.

Die obere rascher ansteigende Curve yz' dagegen stellt dann die Drucke dar, welche zu Stande kommen, wenn man die durch die Compression erzeugte Wärme nicht austreten lässt. Jeder Punkt dieser Curve entspricht also nicht nur einem andern Volumen, sondern auch einer andern Temperatur. Wir wollen beispielsweise versuchen, eine beliebige Ordinate dieser Curve, z. B. jene für $v' = \frac{9}{10} v$ zu berechnen.

Nehmen wir also den concreten Fall an, die Röhre enthalte bei 0° C. und 1 Atmosphäre Druck 1 kg Luft und werde auf $\frac{9}{10}$ ihres Anfangsvolums comprimirt.

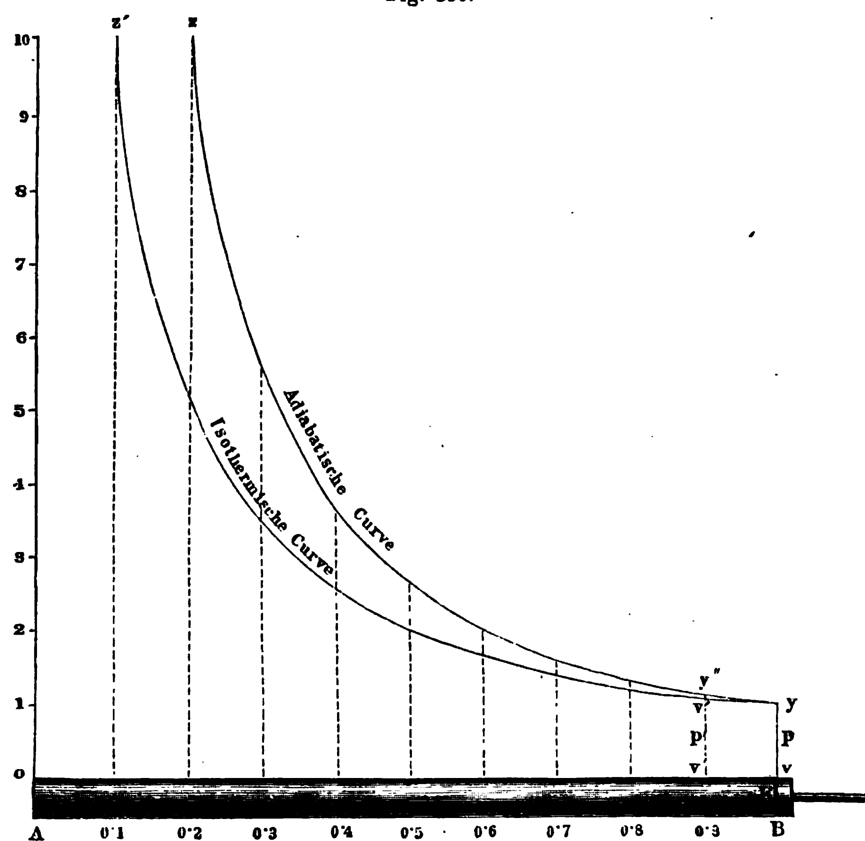
Denken wir uns zunächst die Compression nach Mariotte'schem Gesetze ausgeführt und die entstandene Wärme abgeführt. Die dabei aufgewendete Arbeit ist nach §. 91:

$$L = \frac{10334}{1{\cdot}293} \cdot 2{\cdot}3026 \, log \frac{10}{9} = 10334 \,.\, 1{\cdot}7808 \,.\, 0{\cdot}045757 = 842{\cdot}0556 \,\text{kgm},$$

die entstandene Wärme beträgt daher:

$$Q = \frac{L}{J} = \frac{842{\cdot}0556}{424} = 1{\cdot}985988 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Fig. 235.



Nun denken wir uns diese Wärme der comprimirten Luft wieder zugeführt, es steigt dann ihre Temperatur um τ Grade und es ist:

$$\tau = \frac{Q}{c_v} = \frac{1{\cdot}985988}{0{\cdot}1684} = 11{\cdot}793^0.$$

Hierdurch steigt ihr Druck, welcher früher schon von $p = 10334$ auf $p' = 10334 \cdot \frac{10}{9} = 11482$ gestiegen war, neuerdings um den Betrag $p' \cdot \frac{\tau}{T} = 11482 \,.\, \frac{11{\cdot}793}{272{\cdot}6} = 11482 \,.\, 0{\cdot}04326 = 496{\cdot}711$, so dass er nun $p'' = 11482 + 496{\cdot}711 = 11978{\cdot}711$ beträgt.

Dieser Werth ist aber nur ein angenäherter, denn es ist klar, dass, wenn die Wärme nicht entweichen kann, der höhere Druck schon während der Compression zur Geltung kommt und die Arbeit erhöht. Die erhöhte Arbeit bringt aber wieder mehr Wärme und diese höhere Temperatur, also auch höhern Druck hervor. Um also dem wahren Enddrucke näher zu kommen, werden wir zunächst noch die Arbeit l berechnen, welche wegen der Druckerhöhung um 496·711 dazukommt. Da diese Druckerhöhung nur am Schlusse = 496·711, am Anfange = 0 beträgt, so nehmen wir $\frac{1}{2} \cdot 496{\cdot}711$ multiplicirt mit der Volumsverminderung $\frac{1}{{\cdot}10} \cdot \frac{1}{1{\cdot}293}$ als die entsprechende Arbeit l. Diese beträgt demnach:

$$l = \frac{496{\cdot}711}{2} \cdot \frac{1}{12{\cdot}93} = 19{\cdot}208 \text{ kgm.}$$

Die ihr entsprechende Wärme beträgt:

$$q = \frac{l}{424} = \frac{19{\cdot}208}{424} = 0{\cdot}045302 \text{ Calorien,}$$

mithin der genauere Werth der ganzen entwickelten Wärme:

$$Q' = Q + q = 1{\cdot}985988 + 0{\cdot}045302 = 2{\cdot}031290 \text{ Calorien.}$$

Dieser entspricht der genauere Werth der Temperaturerhöhung:

$$\tau' = \frac{Q'}{c_v} = \frac{2{\cdot}031290}{0{\cdot}1684} = 12{\cdot}062^0.$$

Rechnet man mittelst τ' einen noch genauern Werth für p'', so findet man:

$$p''' = 11482 + 11482 \frac{12{\cdot}062}{272{\cdot}6} = 11482 + 508{\cdot}0785 = 11990,$$

den daraus berechneten genaueren Werth von l:

$$l' = \frac{508{\cdot}0785}{2} \cdot \frac{1}{12{\cdot}93} = 19{\cdot}650 \text{ kgm,}$$

den entsprechenden verbesserten Werth für q

$$q' = \frac{l'}{J} = \frac{19{\cdot}650}{424} = 0{\cdot}04634 \text{ Calorien,}$$

also den neuerdings verbesserten Werth der totalen Wärmemenge

$$Q'' = 1{\cdot}985988 + 0{\cdot}04634 = 2{\cdot}03233,$$

daraus erhalten wir dann einen neuerdings verbesserten Werth der Temperatursteigerung:

$$\tau'' = \frac{Q''}{c_v} = \frac{2{\cdot}03233}{0{\cdot}1684} = 12{\cdot}069^0,$$

welcher nunmehr so wenig von dem frühern differirt, dass eine weitere Fortsetzung der Annäherungsrechnung unnöthig erscheint.

Der berechnete Enddruck 11990, den wir uns nach dem angenommenen Maassstabe über dem Abscissenpunkte $v' = 0{\cdot}9$ als Ordinate $v'y''$ aufgetragen denken, wäre nun selbst wiederum als Ausgangspunkt einer ähnlichen Rechnung zu benutzen, um so nach und nach die späteren Ordinaten der Curve yz' zu berechnen.

Poisson hat nun gezeigt, dass diese Curve durch die Gleichung:

$$p\,v^k = p'\,v'^k \quad \text{oder} \quad \frac{p'}{p} = \left(\frac{v}{v'}\right)^k \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

dargestellt wird, in welcher p und v, so wie p' und v' zwei Paare zusammengehöriger Werthe des Druckes und Volumens, der Exponent k nichts anderes als das Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ bedeuten. Man kann diese Gleichung in Worten aussprechen: Die Drucke sind den $k$ten Potenzen der Volumina verkehrt proportional.

Dieses wichtige Gesetz wird auch das potenzirte Mariotte'sche Gesetz genannt.

Mit Hilfe desselben können wir unser obiges Beispiel viel schneller berechnen. Wir haben

$$log\ p' = log\ p + k\ log\ \frac{v}{v'},$$

$$log\ p' = log\ 10334 + 1{\cdot}41\ log\ \frac{10}{9} = 4{\cdot}014268 + 0{\cdot}064517,$$

$$\text{"} \qquad = 4{\cdot}078785$$

$$p' = 11990 \text{ wie oben.}$$

Berechnung der Endtemperatur eines ohne Wärmeabgabe comprimirten Gases. 95 Es sei gegeben die Anfangstemperatur $T = 272{\cdot}6 + t$ und das Volumen v eines vollkommenen Gases. Es soll die Temperatur T' berechnet werden, welche bei der Compression auf das Volum v' eintritt, wenn keine Wärme austreten kann.

Diese Aufgabe, welche wir im vorigen Paragraphen in einem Beispiele durch ein Annäherungsverfahren gelöst haben, ist ebenfalls schneller mittelst des potenzirten Mariotte'schen Gesetzes zu lösen.

Multiplicirt man beide Seiten der Gleichung

$$\frac{p'}{p} = \left(\frac{v}{v'}\right)^k$$

mit $\frac{v'}{v}$, so kommt zunächst

$$\frac{p'\,v'}{p\,v} = \frac{v'}{v}\left(\frac{v}{v'}\right)^k = \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1}$$

Nach **Mariotte's** Gesetz ist nun

$$p'v' = RT' \text{ und } pv = RT,$$

also

$$\frac{p'v'}{pv} = \frac{T'}{T},$$

mithin

$$\frac{T'}{T} = \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

woraus folgt:

$$T' = T\left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1} = T\left(\frac{v}{v'}\right)^{0\cdot41}$$

In Worten: **Die absoluten Temperaturen sind den $(k-1)$ten Potenzen der Volumina verkehrt proportional.**

Bei dem im vorigen Paragraphen berechneten Beispiele war $\frac{v}{v'} = \frac{10}{9}$, $T = 0^0$ C. $= 272{\cdot}6^0$ absoluter Temperatur.

Man findet daher:

$$\log T' = \log 272{\cdot}6 + 0{\cdot}41 \log \frac{10}{9}$$
$$= 2{\cdot}435526 + 0{\cdot}018760 = 2{\cdot}454286$$
$$T' = 284{\cdot}6^0.$$

Die Temperaturerhöhung $\tau = T' - T$ beträgt also $284{\cdot}6 - 272{\cdot}6 = 12{\cdot}0^0$, wie wir auch durch das Näherungsverfahren erhalten haben.

Statt des Anfangs- und Endvolums v und v' kann aber auch der Anfangs- und Enddruck gegeben sein, so dass die Aufgabe lautet:

Ein vollkommenes Gas von der Temperatur T wird vom Anfangsdruck p bis zum Enddruck p' comprimirt, welches ist die schliessliche Temperatur T', wenn keine Wärme entweichen kann?

Aus

$$\left(\frac{v}{v'}\right)^k = \frac{p'}{p}$$

folgt

$$\frac{v}{v'} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k}},$$

multiplicirt man beiderseits mit $\frac{p}{p'}$, so kommt:

$$\frac{vp}{v'p'} = \frac{p}{p'}\left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k}} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k}-1} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{1-\frac{1}{k}} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

und wenn man wieder $vp = RT$, $v'p' = RT'$ substituirt:

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

mithin

$$T' = T\left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}} = T\left(\frac{p'}{p}\right)^{0\cdot2907}.$$

In Worten: Die absoluten Temperaturen sind den $\left(\frac{k-1}{k}\right)$ ten Potenzen der Drucke direct proportional.

Bei dem im §. 95 durch Annäherung berechneten Beispiele hatten wir $\frac{p'}{p} = \frac{11900}{10034}$, $T = 272\cdot6$. Wir erhalten daher:

$$\begin{aligned} \log T' &= \log 272\cdot6 + 0\cdot2907\,(\log 11900 - \log 10034) \\ &= 2\cdot435526 + 0\cdot2907\,(4\cdot078785 - 4\cdot014268) \\ &= 2\cdot454281 \\ T' &= 284\cdot6 \text{ wie oben.} \end{aligned}$$

Wir brauchen wohl nicht erst darauf aufmerksam zu machen, dass die Gleichungen 1) und 2) dieses Paragraphen sowie die Gleichung 1) des vorigen Paragraphen nicht bloss für Compression, sondern auch für Ausdehnung eines vollkommenen Gases gelten, wenn dieselbe in der Weise vor sich geht, dass keine Wärme zu- oder abgeführt wird und der äussere Druck immer unendlich nahe gleich dem inneren Gegendrucke bleibt.

Man sagt von einem Gase, welches man sich in dieser Weise comprimirt oder ausgedehnt denkt, es werde adiabatisch comprimirt oder ausgedehnt, oder es bewege sich auf einer adiabatischen Curve.

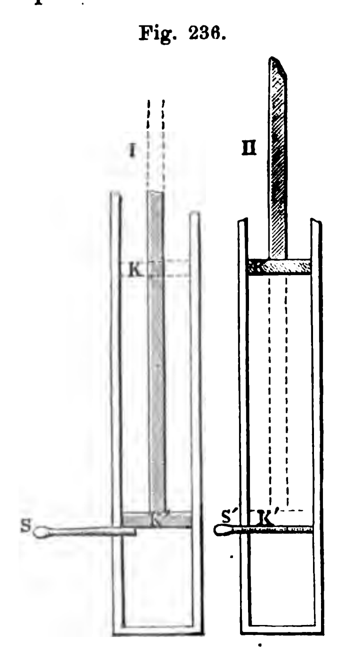
Berechnung der Arbeit bei der Compression eines Gases ohne Wärmeabgabe. 96 Die Ergebnisse des vorigen Paragraphen setzen uns nun in die Lage, die Arbeit zu berechnen, welche verbraucht wird, um ein vollkommenes Gas zu comprimiren, welches von allem Wärmeverkehr von Aussen abgesperrt ist. Auf dieselbe Weise erhalten wir auch die Arbeit, welche das Gas leistet, indem es sich adiabatisch ausdehnt.

Es ist zunächst leicht einzusehen, dass alle zur Compression aufgewendete Arbeit ausschliesslich in Wärme verwandelt wird, und kein Bruchtheil zu anderen Wirkungen verbraucht wird. Wir können dieses etwa folgendermaassen zeigen:

Fig. 236 (a. f. S.) stelle das Schema eines Apparates vor, der aus einer Röhre besteht, in der ein Kolben k lufdicht auf- und abbewegt werden kann. Ausserdem sei ein seitlicher Schieber S vorhanden, der, wenn er in die Lage S' gebracht wird, das unterhalb befindliche Volum v' luftdicht abschliesst. Der Kolben habe eine Anfangsstellung k, die darunter befindliche Luft betrage 1 kg, habe das Volum v, den Druck p und die absolute Temperatur T. Bei offenem Schieber S sei dieser Kolben in die Lage k' gebracht und dann der Schieber in die Lage S' ver-

schoben worden. Nun hat die Luft das Volum v', den Druck p' und die Temperatur T'. Jetzt denken wir uns der Luft so viel Wärme Q entzogen, dass ihre Temperatur nur mehr T, wie anfangs, beträgt. Inzwischen ziehen wir den Kolben in die Lage k zurück, so dass zwischen dem Schieber und dem Kolben ein Vacuum hergestellt ist. Oeffnen wir nun wiederum den Schieber S', so dehnt sich die comprimirte Luft ohne Arbeitsleistung aus, sie erleidet dabei, wie wir durch Joule's Versuche wissen, keine Temperaturerniedrigung, hat also die Anfangstemperatur T, das Anfangsvolum v und den Anfangsdruck p, befindet sich also überhaupt ganz im Anfangszustande, von dem wir ausgegangen sind. Diesen Vorgang können wir beliebig oft wiederholen und würden dabei jedesmal ein Arbeitsquantum L in ein Wärmequantum Q überführen. Wir sind daher sicher, dass die aufgewendete Arbeit ganz und ausschliesslich in Wärme verwandelt ist, da die Luft schliesslich immer wieder in denselben Zustand zurückkehrt, also keinerlei Wirkung in ihr zurückgeblieben ist.

Fig. 236.



Nach dem Satze von der Aequivalenz von Arbeit und Wärme ist daher

$$L = \frac{Q}{A}, \quad \text{wo } A = \frac{1}{424} \text{ ist.}$$

Q ist aber die durch Compression entstandene Wärme, durch deren Abfuhr das Kilogramm Luft von T' auf T gesunken ist, während das Volum v' constant blieb. Ist c_v die Wärmecapacität bei constantem Volum, so ist mithin

$$Q = c_v\,(T' - T),$$

also die gesuchte Arbeit:

$$L = \frac{c_v}{A}\left(T' - T\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Diese Arbeit ist also der Temperaturdifferenz proportional.

Wollen wir dieselbe durch die Volumina ausdrücken, so brauchen wir nur zu berücksichtigen, dass nach §. 95 1)

$$T = T'\left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}$$

Man erhält daher:

$$\left.\begin{aligned} L = \frac{c_v}{A}\left[T' - T\left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}\right] &= \frac{c_v}{A} T'\left[1 - \left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}\right] \\ \text{oder } &= \frac{c_v}{AR} p' v' \left[1 - \left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}\right] \\ \text{oder } &= \frac{p' v'}{k-1} \left[1 - \left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}\right] \end{aligned}\right\} \cdot \cdot \quad 2)$$

Will man statt dessen das Verhältniss der Drucke einführen, so setzt man nach §. 96 2)

$$T = T'\left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

und erhält dann

$$\left.\begin{aligned} L = \frac{c_v}{A}\left[T' - T'\left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] &= \frac{c_v}{A} T'\left[1 - \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] \\ \text{oder } &= \frac{c_v}{AR} p' v' \left[1 - \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] \\ \text{oder } &= \frac{p' v'}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] \end{aligned}\right\} \cdot \cdot \quad 3)$$

Wir wollen zur Erläuterung noch ein Zahlenbeispiel beifügen.

Wie weit muss Luft von 0^0 und 760 mm Druck zusammengedrückt werden, damit ihre Spannung sich verdopple? wie weit erwärmt sie sich dabei? wie viel Arbeit ist dazu erforderlich, wenn ihre Masse Ein Kilogramm beträgt?

Nach §. 95 1) haben wir:

$$\frac{p}{p'} = \left(\frac{v'}{v}\right)^k,$$

also

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{v'}{v}\right)^{1\cdot41}$$

$$\frac{v'}{v} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{1\cdot41}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{0\cdot709}$$

$$log\,\frac{v'}{v} = 0\cdot709\; log\,\tfrac{1}{2} = -\,0\cdot709\,.\,0\cdot30103 = 0\cdot78657$$

$$\frac{v'}{v} = 0\cdot6118.$$

Man sieht also, dass bei der adiabatischen Compression eine Volumverminderung auf 0·6118 genügt, um den Druck zu verdoppeln, während nach der isothermischen Compression, d. i. nach dem Mariotte'schen Gesetze, die Volumverminderung bis auf 0·5 gehen muss.

Um die Temperaturerhöhung zu finden, setzen wir nach §. 96 2)

$$T' = T\left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}} = 272{\cdot}6 \,.\, 2^{0{\cdot}2907}$$

$$log\ T' = log\ 272{\cdot}6 + 0{\cdot}2907\ log\ 2 = 2{\cdot}523035$$

$$T' = 333{\cdot}45^0,$$

also in Celsiusgraden:

$$t = 333{\cdot}45 - 272{\cdot}6 = 60{\cdot}85^0.$$

Die nöthige Arbeit finden wir nach der eben entwickelten Formel 1)

$$L = \frac{c_v}{A}\left(T' - T\right) = 0{\cdot}1685 \,.\, 424 \,.\, 60{\cdot}85$$

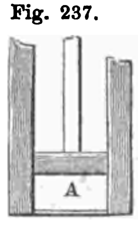
$$L = 4347{\cdot}367 \text{ mkg.}$$

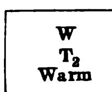
Die erzeugte Wärme erhielte man durch Weglassung des Factors 424:

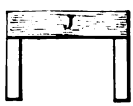
$$Q = 10{\cdot}253 \text{ Calorien.}$$

97 **Kreisprocess an vollkommenen Gasen.** Man nennt jede Reihe von Zustandsänderungen eines Körpers, welche denselben am Schlusse genau in den Anfangszustand zurückbringen, einen Kreisprocess. Unter diesen Kreisprocessen unterscheidet man zwei Arten, umkehrbare und nicht umkehrbare. Ein Beispiel eines nicht umkehrbaren Kreisprocesses haben wir im vorigen Paragraphen kennen gelernt. Es wurde daselbst Luft comprimirt, die erzeugte Wärme abgegeben und dann dehnte sich die Luft ohne Arbeitsleistung, weil ohne Gegendruck, wieder auf das ursprüngliche Volum aus. Da es nun nicht möglich ist, Luft ohne äusseren Gegendruck zusammenzupressen, so können wir die Reihenfolge dieser Veränderungen nicht umkehren. Soll ein derartiger Kreisprocess umkehrbar sein, so dürfen Druck und Gegendruck nur unendlich wenig von einander verschieden sein. Einen solchen umkehrbaren Process wollen wir nun kennen lernen und bedienen uns zum leichteren Verständniss des beistehenden Schemas, Fig. 237, aus Maxwell's Theorie der Wärme.

Fig. 237.







K
T_1
Kalt

Es stelle A einen Cylinder mit beweglichem Kolben vor. Sowohl die Kolbensubstanz wie die Seitenwände seien für die Wärme undurchdringlich, was wir durch die Schraffirung, welche absolut schlechte Wärmeleiter vorstellen möge,

andeuten wollen. Der Boden des Cylinders dagegen sei vollkommen leitend und so dünn, dass er selbst keine in Betracht kommende Wärmemenge aufzunehmen vermag. Der Cylinder enthalte ein vollkommenes Gas, als welches wir die Luft gelten lassen wollen. Unterhalb befinden sich drei Körper, von denen der eine W stets auf einer hohen Temperatur T_2, der andere K auf einer niedrigen Temperatur T_1 erhalten werde. Diese beiden Körper seien ferner vollkommene Wärmeleiter und von so grossem Wasserwerthe, dass alle vorkommenden Wärmezu- und abfuhren ihre Temperaturen nicht merklich zu verändern vermögen. Zwischen beiden stehe der Körper J, welcher ein vollkommener Isolator für Wärme sein soll, so dass, wenn A auf J gestellt wird, das in A eingesperrte Gas vollkommen vor Wärmezu- oder abfuhr gesichert ist.

Nun denken wir uns einen Kreisprocess in vier Phasen folgendermaassen durchgeführt:

Erste Phase. Der Anfangszustand der Luft sei gegeben durch Volum $= v_1$, Druck $= p_1$, Temperatur $= T_1$. Der Cylinder werde auf J gesetzt und dann die Luft adiabatisch comprimirt, bis sie das Volum v_2 und den Druck p_2 angenommen hat. Dabei steige ihre Temperatur auf T_2. Sie hat also jetzt den Zustand: v_2, p_2, T_2.

Zweite Phase. Wir setzen den Cylinder auf den warmen Körper W und entlasten allmälig den Kolben, so dass die Luft sich ausdehnen kann. Diese Ausdehnung würde die Luft abkühlen, wenn nicht sofort so viel Wärme aus W nach A eindringen würde, als nöthig ist, um die Temperatur T_2 auf constanter Höhe zu erhalten, so dass also die Ausdehnung isothermisch erfolgt. Wir bekommen so einen Zustand, der ausgedrückt ist durch: v_3, p_3, T_2.

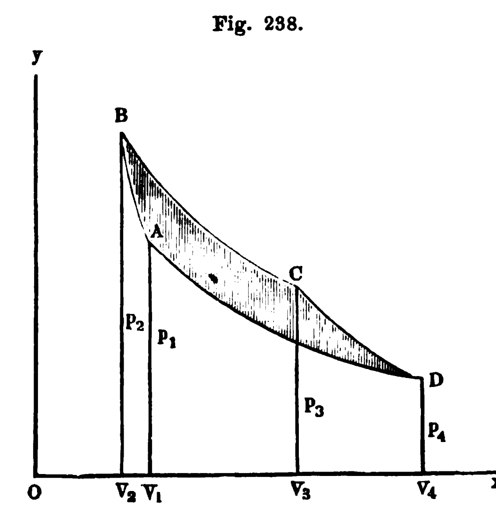
Dritte Phase. Der Cylinder wird wieder auf J gestellt und dann der Kolben noch weiter entlastet, so dass sich die Luft adiabatisch ausdehnen muss. Dabei wird natürlich ihre Temperatur erniedrigt. Wir setzen diese Ausdehnung so lange fort, bis die Temperatur auf T_1 gesunken ist. Endzustand ist also: v_4, p_4, T_1.

Vierte Phase. Der Cylinder wird auf den kalten Körper K gesetzt, und nun die Luft bei constanter Temperatur T_1, also isothermisch bis auf das Anfangsvolum v_1, also auch auf den Anfangsdruck p_1 comprimirt. Die frei gewordene Wärme wird vom Körper K aufgenommen. Wir haben also Endzustand gleich Anfangszustand: v_1, p_1, T_1.

Diesen Process können wir auf einem Coordinatensystem, wie Fig. 238 (a. f. S.) zeigt, darstellen. Die Abscisse $o\,v_1 = v_1$ stelle das Anfangsvolum, die

Ordinate p_1 den Anfangsdruck, der Punkt A also den Anfangszustand vor. Wird nun adiabatisch comprimirt, so wandert der den Zustand darstellende Punkt von A längs einer adiabatischen Curve AB bis B, welchem das Volum $0\,v_2 = v_2$ und der Druck p_2 entspricht. Die dabei verbrauchte Arbeit ist offenbar durch den Flächeninhalt des Stückes $v_2 BA v_1$ gegeben.

Fig. 238.



Während der zweiten Phase bewegt sich nun der Zustand der Luft längs der isothermischen Curve BC, es wird eine Arbeit gleich der Fläche $v_2 BC v_3$ geleistet, d. h. von der Luft auf den Kolben übertragen und es geht gleichzeitig ein Wärmequantum Q_2 von dem warmen Körper W auf die Luft über.

Während der dritten Phase bewegt sich die Luft auf der adiabatischen Curve CD, es wird neuerdings eine Arbeit gleich der Fläche $v_3 CD v_4$ geleistet.

Endlich während der vierten Phase bewegt sich die Luft längs der isothermischen Curve DA zum Ausgangspunkt zurück; dabei wird die Arbeit gleich der Fläche $v_1 AD v_4$ verbraucht und gleichzeitig geht ein Wärmequantum Q_1 von der Luft in den kalten Körper K über.

Die Summe der während des ganzen Kreisprocesses geleisteten Arbeiten ist also

$$= v_2 BC v_3 + v_3 CD v_4 = v_2 BCD v_4,$$

die Summe der im Ganzen verbrauchten Arbeiten ist also

$$= v_2 BA v_1 + v_1 AD v_4 = v_2 BAD v_4,$$

der Ueberschuss der geleisteten Arbeit beträgt daher die Fläche $ABCD$, welche durch Schattirung hervorgehoben ist.

Man pflegt geleistete Arbeit positiv, verbrauchte negativ zu rechnen. Es ist also das Resultat dieses Kreisprocesses ein Ueberschuss positiver Arbeit L, vorgestellt durch die Grösse der Fläche $ABCD$, welche von zwei adiabatischen und zwei isothermischen Curven begränzt ist. Ausserdem ist einmal ein Wärmequantum Q_2 bei der höhern Temperatur T_2 der Luft zugeführt und einmal ein Wärmequantum Q_1 bei der niedern Temperatur T_1 der Luft entzogen worden.

$Q_2 - Q_1$ ist somit das verschwundene Wärmequantum, welches, da sonst keinerlei Aenderung oder Wirkung in der Luftmasse zurückgeblieben ist, nur dazu verbraucht worden sein kann, um die erwähnte positive Arbeit L hervorzubringen. Die gewonnene Arbeit L ist daher mit der Wärmemenge $Q_2 - Q_1$ äquivalent.

Es gilt also die Gleichung:

$$A L = Q_2 - Q_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

$$L = \frac{Q_2 - Q_1}{A},$$

wo A wiederum $= \frac{1}{J} = \frac{1}{424}$ ist.

Bezüglich des Zusammenhangs zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 und den Wärmemengen Q_1 und Q_2 lässt sich noch folgende wichtige Beziehung ableiten:

Nach §. 96 2) gelten die Gleichungen:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_2}{T_1}, \qquad \left(\frac{p_3}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_2}{T_1},$$

folglich:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_4},$$

also auch

$$\frac{p_3}{p_2} = \frac{p_4}{p_1}.$$

Nach §. 92 ist die Wärmemenge Q_1, welche frei wird, wenn man ein Gas bei constanter Temperatur T_1 aus der Spannung p_4 in die Spannung p_1 bringt, gegeben durch:

$$Q_1 = 2{\cdot}3026\, A R T_1 \log \frac{p_4}{p_1}.$$

Ebenso ist die Wärmemenge Q_2, welche der Ueberführung bei constanter Temperatur T_2 aus der Spannung p_3 in die Spannung p_2 entspricht, ausgedrückt durch

$$Q_2 = 2{\cdot}3026\, A R T_2 \log \frac{p_3}{p_2},$$

da nun

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2},$$

so folgt:

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2.$$

Es ist dann ferner

$$Q_2 - Q_1 : Q_1 = T_2 - T_1 : T_1, \quad \text{also} \quad Q_2 - Q_1 = \frac{Q_1}{T_1}\left(T_2 - T_1\right)$$

$$Q_2 - Q_1 : Q_2 = T_2 - T_1 : T_2, \quad \text{also} \quad Q_2 - Q_1 = \frac{Q_2}{T_2}\left(T_2 - T_1\right)$$

setzt man diese Werthe in die Gleichung 1), so erhalten wir für die Arbeit

$$\left.\begin{aligned} L &= \frac{Q_1}{A\,T_1}\left(T_2 - T_1\right) \\ L &= \frac{Q_2}{A\,T_2}\left(T_2 - T_1\right) \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Diese wichtigen Gleichungen sagen also, dass bei dem besprochenen Kreisprocesse die gewonnene Arbeit erstens proportional der Differenz der Temperaturen ist, bei welchen die Zuleitung und Ableitung der Wärme erfolgte, zweitens, dass sie proportional ist dem Verhältnisse zwischen der zu- oder abgeführten Wärme und derjenigen absoluten Temperatur, bei welcher die Zu- oder Abführung erfolgte.

Soll also überhaupt ein Wärmequantum in Arbeit verwandelt werden, so muss gleichzeitig ein anderes Wärmequantum aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergeführt werden. Ohne vorhandenes Temperaturgefälle ist also eine Arbeitserzeugung aus Wärme nicht möglich.

98 Umkehrung des Kreisprocesses, Carnot's Lehrsatz.

Der im vorigen Paragraphen betrachtete Kreisprocess ist insbesondere dadurch charakterisirt, dass sowohl der Druck oberhalb und unterhalb des Kolbens, als auch die Temperatur oberhalb und unterhalb des Bodens von A stets einander gleich oder genauer ausgedrückt, zwar nicht vollständig gleich, aber nur um ein beliebig Kleines von einander verschieden sind.

So wenig es in der Praxis möglich ist, eine gewöhnliche Maschine ohne alle Reibung herzustellen, weshalb immer ein Ueberschuss von Arbeit erforderlich ist, um sie in Bewegung zu erhalten, so wenig wäre es möglich, eine calorische Maschine wirklich herzustellen, welche genau nach dem Schema des betrachteten Kreisprocesses arbeiten würde. Diese technische Unvollkommenheit braucht uns aber nicht zu hindern, die theoretischen Folgerungen zu ziehen, die sich aus der Annahme einer solchen calorischen Maschine ergeben.

Die erste Folgerung ist nun die, dass sich der Gang einer solchen Maschine umkehren lassen muss. Wir beginnen damit, den Cylinder A, Fig. 237, welcher Luft von T_1 Grad, vom Volum v_1, und dem Drucke p_1 enthält, auf den kalten Körper K zu setzen. Hierauf ziehen wir den Kolben empor. Die Luft würde sich dabei, weil arbeitleistend, unter T_1 abkühlen, wenn nicht fortwährend aus K Wärme einströmte, welche die Temperatur T_1 constant erhält; das Volumen wird nun v_4, der Druck p_4. Jetzt setzen wir den Cylinder auf den Wärmeisolator J und drücken die Luft adiabatisch zusammen, bis sie das Volum v_3, den Druck p_3 und die Temperatur T_2 zeigt. Hierauf kommt der Cylinder auf den

warmen Körper W, die Compression wird fortgesetzt, aber die Temperatur kann nicht über T_2 steigen, weil alle Wärme von W abgegeben wird. Das Volumen wird nun v_2, der Druck p_2. Endlich kommt der Cylinder wieder auf den Wärmeisolator zurück, worauf man die Luft sich adiabatisch ausdehnen lässt, bis die Temperatur auf T_1, der Druck auf p_1 gesunken, das Volum auf v_1 gestiegen sind. Der Anfangszustand ist nun wieder hergestellt.

Der Zustand des Gases hat auf dem Diagram der Fig. 238 den Weg $ADCBA$ beschrieben. Verbraucht wurde die Arbeit gleich der Fläche $v_2 BCD v_4$, geleistet die kleinere Arbeit gleich der Fläche $v_2 BAD v_4$. Es bleibt also ein Ueberschuss verbrauchter oder negativer Arbeit, das heisst, es musste von Aussen Arbeit zugeführt werden und zwar so viel als der Fläche $ADCB$ entspricht. Dafür wurde ein Wärmequantum Q_1 aus dem kälteren Körper bei der Temperatur T_1 zugeführt und ein Wärmequantum Q_2 an den wärmeren Körper bei der Temperatur T_2 abgegeben. Das schliessliche Resultat ist also: Verlust einer Arbeitsmenge L, Gewinn einer Wärmemenge $Q_2 - Q_1$ und Ueberführung derselben vom kälteren Körper von der Temperatur T_1 auf den wärmeren Körper von der Temperatur T_2. Wir haben also diesmal statt 1) §. 98

$$AL = Q_1 - Q_2$$

$$L = -\frac{Q_2 - Q_1}{A}.$$

Es ist also möglich, auf Kosten der Verwandlung eines gewissen Quantums Arbeit in Wärme, eine Quantität Wärme aus einem kälteren Körper in einen wärmeren überzuführen. Erfahrungsgemäss geht aber die Wärme von selbst, d. h. ohne solche compensirende Verwandlung, nicht aus einem kälteren Körper in einen wärmeren über, dagegen geht umgekehrt jedes beliebige Wärmequantum von selbst, d. h. ohne weitere Compensation von einem wärmeren zu einem kälteren Körper durch Leitung oder Strahlung über. Auf diese Erfahrung, sowie auf das früher Vorgetragene gestützt, kann man nun folgenden wichtigen Satz ableiten, welcher von seinem Entdecker der Carnot'sche Lehrsatz genannt wird:

Unter allen zwischen denselben Gränztemperaturen T_1 und T_2 verlaufenden Kreisprocessen, durch welche Wärme in Arbeit verwandelt wird, ist der umkehrbare Kreisprocess der vortheilhafteste, da bei diesem ein grösserer Bruchtheil der zugeführten Wärme in Arbeit verwandelt wird als bei jedem anders verlaufenden Kreisprocesse.

Nennen wir wiederum die zugeführte Arbeit Q_2, die abgeführte Q_1, so ist $\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$ das Verhältniss der in Arbeit verwandelten Wärme zur zugeführten. Je grösser dieses Verhältniss, desto günstiger ist der Pro-

cess für die Arbeitsgewinnung. Man nennt daher dieses Verhältniss auch den Verwandlungscoëfficienten oder die Leistungsfähigkeit der Maschine, welche nach diesem Processe Arbeit hervorbringt.

Sind nun bei einem nicht umkehrbaren, zwischen T_1 und T_2 verlaufenden Kreisprocesse die zu- und abgeführten Wärmemengen Q'_2 und Q'_1, so ist $\frac{Q'_2 - Q'_1}{Q'_2}$ der Verwandlungscoëfficient und es handelt sich nun darum, zu zeigen, dass immer:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} > \frac{Q'_2 - Q'_1}{Q'_2}.$$

Betrachten wir zu diesem Zwecke nochmals den umkehrbaren Kreisprocess, wie er durch das Diagramm Fig. 238 dargestellt ist. Auf dem Wege von B nach C findet Ausdehnung unter Wärmezufuhr statt. Beim umkehrbaren Processe ist dabei der Druck der Luft auf den Kolben unendlich nahe gleich dem Gegendruck, beim nicht umkehrbaren Processe ist der Gegendruck kleiner oder gar gleich Null, mithin auch die Arbeit kleiner oder gleich Null, die zugeführte Wärme Q'_2 ist daher in diesem Falle kleiner als Q_2, weil eben nur soviel Wärme zugeführt wird, um am Ende bei der Ankunft in C die gleiche Temperatur T_2 zu haben, also den auf die (diesmal kleinere) Arbeitsleistung verwendeten Wärmeantheil zu ersetzen. Auf dem Wege von D nach A ist beim umkehrbaren Processe ebenfalls wieder der Druck auf den Kolben von Aussen nur um ein unendlich Kleines höher als der Gegendruck der Luft. Beim nicht umkehrbaren Processe dagegen ist der äussere Druck grösser, also auch die verbrauchte Arbeit grösser, mithin auch die erzeugte und an den kalten Körper abgegebene Wärme Q_1 grösser als Q.

Es ist also:

$$Q_2 > Q'_2,$$
$$Q'_1 > Q_1,$$

also auch

$$Q_2\, Q'_1 > Q'_2\, Q_1,$$

folglich ist die Differenz:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} - \frac{Q'_2 - Q'_1}{Q'_2}$$
$$= \frac{Q'_2\,(Q_2 - Q_1) - Q_2\,(Q'_2 - Q'_1)}{Q_2\, Q'_2} = \frac{Q_2\, Q'_1 - Q'_2\, Q_1}{Q_2\, Q'_2}$$

positiv, also

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} > \frac{Q'_2 - Q'_1}{Q'_2},$$

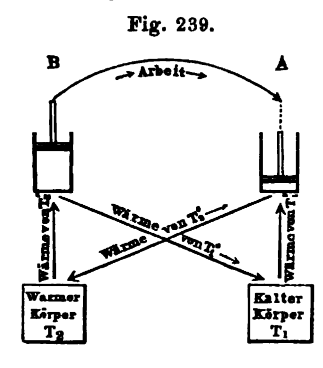
womit obiger Satz wenigstens in diesem Falle bewiesen ist. Da wir wegen Raummangel und sonstigen Gründen einen vollständigeren mathematischen Beweis hier nicht beibringen können, so wollen wir durch nachfolgende Betrachtungsweise den Nachweis führen, dass die Annahme,

es könne überhaupt einen vortheilhafteren Kreisprocess geben als den umkehrbaren, mit bekannten Erfahrungssätzen in directen Widerspruch gerathen muss.

Stellen wir uns zwei Maschinen vor, von denen eine A nach einem umkehrbaren Processe, die andere B nach einem nicht umkehrbaren Processe Wärme in Arbeit zu verwandeln vermag. Wenn nun die Maschine A von einem bei $T_2{}^0$ aufgenommenen Wärmequantum Q_2 das Quantum Q_1 bei $T_1{}^0$ wieder abgiebt, so verwandelt sie das Quantum $Q_2 - Q_1$ in Arbeit. Soll nun angeblich die Maschine B besser wirken, so müsste sie von ebensoviel bei $T_2{}^0$ aufgenommener Wärme Q_2 weniger als Q_1, also $Q_1 - q$ Wärme bei $T_1{}^0$ abgeben und dem entsprechend mehr, nämlich $Q_2 - Q_1 + q$ Wärme in Arbeit verwandeln.

Kehren wir nun den Gang der umkehrbaren Maschine A wirklich um, so wird sie die Wärmemenge Q_1 bei $T_1{}^0$ schöpfen und eine Wärmemenge Q_2 bei $T_2{}^0$ abgeben, während wir zu gleicher Zeit eine der gewonnenen Wärmemenge $Q_2 - Q_1$ äquivalente Arbeitsmenge von Aussen zuführen müssen, um die Maschine im Gang zu erhalten. Nun denken wir uns die beiden Maschinen in Verbindung gesetzt. (Siehe beistehendes Schema Fig. 239.) Mit einem Theile der von B gewonnenen Arbeit betreiben wir die Maschine A und mittelst der von dieser auf die höhere Temperatur T_2 übergeführten Wärme Q_2 betreiben wir die Maschine B. Diese Wärme Q_2 reicht hierzu gerade aus, dagegen bleibt von der Maschine B ein Arbeitsüberschuss und ausserdem wird dem kalten Körper von der Temperatur T_1 mehr Wärme entzogen, als wieder zugeführt. Es würde also das schliessliche Resultat dieses sein, dass die Wärme des kalten Körpers ohne andere Compensation in Arbeit verwandelt wird, was mit aller Erfahrung im Widerspruch steht. Sollte dies noch zu wenig einleuchtend sein, so kann man sich noch vorstellen, dass wir die Maschine B nun in ihrem Maassstabe verkleinern, so dass sie nur $Q_2 - Q_1$ Wärme in Arbeit verwandelt und demzufolge auch weniger Wärme als Q_2 aufnimmt. Diese Arbeit würde dann gerade hinreichen, um die Maschine A in Gang zu erhalten. Es wäre dann das schliessliche Resultat, dass fortwährend Wärme vom kälteren Körper auf den wärmeren übergeführt würde, von welcher immer nur ein Theil auf den kälteren zurückkäme, so dass fortwährend ein Uebergang von Wärme aus dem kalten in den wärmeren Körper stattfindet, ein Vorgang, der nach unseren Erfahrungen nie und nirgends vorkommt.

Fig. 239.



Es ist nun einzusehen, dass diese Argumentation für jeden beliebigen Kreisprocess, respective jede beliebige Maschine B anwendbar

ist, mag bei derselben der vermittelnde Körper Luft oder ein anderes vollkommenes oder nicht vollkommenes Gas, mag er Wasserdampf oder was immer für ein Körper sein; so lange nur die beiden Temperaturen T_2 und T_1 dieselben sind, giebt es keine Maschine und keinen Kreisprocess, welcher im Verhältniss zur zugeführten Wärme mehr Arbeit zu gewinnen gestattet, als der umkehrbare Kreisprocess, den wir am vollkommenen Gase studirt haben.

99 **Das Wärmegewicht.** G. Zeuner hat auf eine Analogie zwischen den calorischen und den mechanischen Vorgängen aufmerksam gemacht, welche im hohen Grade geeignet scheint, das Verständniss dieses etwas verwickelten Gegenstandes zu fördern.

Wir haben oben §. 97 3) für die zu gewinnende Arbeit beim Kreisprocess die Ausdrücke erhalten:

$$L = \frac{Q_1}{A\,T_1}(T_2 - T_1)$$

$$L = \frac{Q_2}{A\,T_2}(T_2 - T_1).$$

Bezeichnen wir die Quotienten

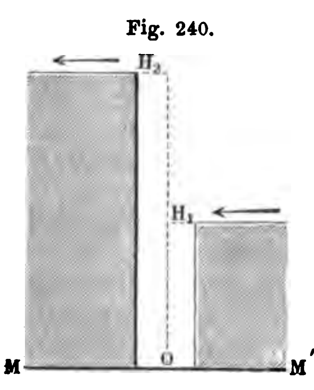
$$\frac{Q_1}{A\,T_1} = \frac{Q_2}{A\,T_2}$$

mit S, so wird:

$$L = S\,(T_2 - T_1).$$

Jetzt betrachten wir folgenden rein mechanischen Vorgang:

Fig. 240.



Es seien uns, Fig. 240, über einer Grundebene MM', deren Höhe wir gleich Null setzen, d. h. zum Ausgangspunkte einer Höhenscala wählen, zwei Horizontalebenen in den verschiedenen Höhen H_1 und H_2 gegeben. Wollen wir nun ein Gewicht P von der Höhe O auf die Höhe H_1 heben, so brauchen wir dazu die Arbeit PH_1, wollen wir es auf die Höhe H_2 heben, so brauchen wir die grössere Arbeit PH_2. Wird uns das Gewicht P in der Höhe H_1 herbeigeschafft und wir heben es dann auf die Höhe H_2, um es dort abzuliefern, so ist die aufzuwendende Arbeit $L = P\,(H_2 - H_1)$. Wird uns umgekehrt das Gewicht P in der Höhe H_2 zur Verfügung gestellt und wir haben das Gefälle von H_2 bis H_1 zur Verfügung, so können wir durch Sinkenlassen des Gewichtes P die Arbeit $P\,(H_2 - H_1)$ wiedergewinnen.

Hätten wir das ganze Gefälle bis zur Höhe O hinunter zur Verfügung, so könnten wir die ganze in P aufgespeicherte Arbeit PH_2 gewinnen; es kommt also bezüglich der gewinnbaren Arbeit nicht allein auf die Grösse des Gewichtes, sondern auf die Höhendifferenz der Niveaus an, in welchen uns das Gewicht übergeben und wieder abgenommen wird.

Ganz analog ist es nun bei der Wärme. An die Stelle der Höhen H_1 und H_2 treten die Temperaturhöhen T_1 und T_2, an die Stelle des Gewichtes P die Grösse $J = \frac{Q_2}{A T_2}$, die wir deshalb nach Zeuner das Wärmegewicht nennen. Könnten wir bis zum absoluten Nullpunkt abkühlen, also $T_1 = 0$ machen, so wäre

$$L = \frac{Q_2}{A T_2} (T_2 - 0) = \frac{Q_2}{A},$$

d. h. es könnte dann die ganze zugeführte Wärme Q_2 in Arbeit verwandelt werden. Sind wir aber mit der Abkühlung auf die Temperatur T_1 beschränkt, so ist nur die Arbeit

$$L = \frac{Q_2}{A T_2} \left(T_2 - T_1\right)$$

gewinnbar, also nur die Wärme

$$A L = \frac{Q_2}{T_2} \left(T_2 - T_1\right)$$

in Arbeit umsetzbar, und es bleibt von der ganzen zugeführten Wärme Q_2 ein Rest von der Grösse $\frac{Q_2}{T_2} T_1$, der zwar nicht vernichtet oder absolut verloren, aber doch für unseren Zweck der Arbeitgewinnung nicht mehr verwendbar ist.

Sowie das Gewicht P von selbst aus der Höhe H_2 in die Höhe H_1 herabfällt, so geht auch die Wärme (fällt das Wärmegewicht) von der Temperaturhöhe T_2 von selbst auf die niedrigere Temperaturhöhe herab.

Sowie wir aber nur unter Arbeitsaufwand das Gewicht P in die Höhe H_2 zurückbringen, so können wir auch nur unter Arbeitsaufwand die Wärme (das Wärmegewicht) aus einem Körper von der tieferen Temperatur T_1 auf die höhere Temperatur T_2 bringen.

Die Analogie lässt sich noch folgendermaassen weiter ausführen. Denken wir uns einen Wassercanal in der Höhe von 1000 m über dem Meeresspiegel, welcher per Secunde 75 kl Wasser herbeischafft. Könnten wir das Gefälle bis zum Meeresspiegel ausnützen, so hätten wir per Secunde 75000 mkg Arbeit zu gewinnen. Aber das abfliessende Wasser hat z. B. 999 m Meereshöhe und deshalb ist nur 75 (1000 — 999) = 75 kgm Arbeit zu gewinnen.

Den gleichen Fehler, den wir begehen würden, indem wir die Arbeitsleistungsfähigkeit dieses Wassercanals, unter Annahme eines Gefälles bis zum Meeresspiegel auf 75 000 mkg berechnen, würden wir

begehen, wenn wir die Arbeitsleistungsfähigkeit eines Wärmequantums unter Annahme eines Temperaturgefälles bis zum absoluten Nullpunkt berechnen, während in Wirklichkeit nur ein Gefälle von T_2 auf T_1 zur Verfügung steht. Eine Heissluftmaschine, bei der wir z. B. die Wärme bei 327·6° C. zuführen und bei 27·4° C. abführen, hätte demnach ein Gefälle von 300°, die absoluten Temperaturen T_2 und T_1 wären 600 und 300, das im günstigsten Falle der Theorie nach in Arbeit zu verwandelnde Wärmequantum betrüge demnach nur $\frac{300}{600} = \frac{1}{2}$ der zugeführten Wärme und auch dieses nur dann, wenn die Maschine in umkehrbarer Weise und ganz ohne Reibungs- und Wärmeverlust arbeiten könnte.

Mit Hilfe des nun hinlänglich erklärten Begriffes „Wärmegewicht" können wir nun die in §. 98 3) angeführten Gleichungen kürzer als es dort geschehen, in Worte fassen:

Die bei einem umkehrbaren Kreisprocesse gewonnene Arbeit ist einerseits dem zu- oder abgeleiteten Wärmegewichte, andererseits dem Temperaturgefälle proportional.

Endlich wollen wir noch eine historische Bemerkung anschliessen. Der Satz, dass die gewonnene Arbeit dem Temperaturgefälle proportional sei, wurde von Carnot lange vor dem Satze der Aequivalenz zwischen Arbeit und Wärme richtig ausgesprochen, aber Carnot fügte die irrthümliche Annahme hinzu, dass die ganze zugeführte Wärme auch wiederum abgeleitet werde.

Er suchte also das Aequivalent oder die Compensation für die Arbeitsgewinnung allein in dem Temperaturabstiege. Dieser Irrthum, hervorgerufen durch die Anschauung, dass die Wärme ein Stoff sei und, sowie etwa das Wasser aus der Mühle, in unverminderter Quantität hervorgehe, ist später durch Hirn's Messungen an Dampfmaschinen und durch die theoretischen Untersuchungen von Clausius, Thomson und Anderen widerlegt worden. In seiner richtig gestellten Form wird der Carnot'sche Satz der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genannt, während der Satz von der Aequivalenz der Arbeit und Wärme der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genannt wird.

Durch die Hereinziehung anderer Energieformen haben beide Sätze in den Arbeiten hervorragender Physiker namhafte Erweiterungen und Verallgemeinerungen und demnach auch andere Fassungen und Bezeichnungen erhalten. So z. B. nennt Clausius den ersten Hauptsatz den Satz von der Aequivalenz der Kräfte, den zweiten Hauptsatz den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen.

100 **Thomson's absolute Temperaturscala.** Im §. 24 S. 122 haben wir darauf hingewiesen, dass das Luftthermometer zwar jedenfalls vergleichbare Temperaturmessungen gestatte, dass es aber erst bewiesen werden müsse, dass die Ausdehnung der Gase proportional derjenigen Grösse stattfinde, die wir Temperatur nennen. Einen endgiltigen Beweis

für die sehr angenäherte Richtigkeit des Luftthermometers stellten wir in der spätern Wärmelehre in Aussicht. Wir sind durch das Vorausgegangene in die Lage versetzt, das Versprochene hier beizubringen.

Aus Carnot's Lehrsatz haben wir gefolgert, dass die Grösse der Arbeit L, welche beim umkehrbaren Kreisprocess aus der zugeführten Wärmemenge Q_2 gewonnen werden kann, nur von den Temperaturen T_1 und T_2 abhängt. Es muss deshalb umgekehrt möglich sein, die Definition der Temperaturen und die Aufstellung gleicher Temperaturintervalle auf die gewonnene Arbeit zu gründen. Diesen Gedanken hat Thomson durchgeführt, um eine allerdings rein theoretische Temperaturscala zu construiren, welche ganz unabhängig ist von der Wahl irgend eines Stoffes und daher, weil sie frei von einer willkürlichen Wahl eines solchen ist, den theoretischen Vorrang verdient. Durch den Nachweis, dass die auf die Ausdehnung oder Drucksteigerung der vollkommenen Gase gegründete Temperaturbestimmung mit jener übereinstimmt, erhält dann erst das Gas- resp. Luftthermometer seine theoretische Berechtigung.

Fig. 241.

In Fig. 241 sei ein System isothermischer Curven $T_1 T_1$, $T_2 T_2$, $T_3 T_3$ und ebenso ein System adiabatischer Curven AA, BB, CC .... für irgend einen Körper gezogen (die Coordinatenaxen hat man sich in grösserer Entfernung zu denken). Die Abstände $A_1 B_1$, $B_1 C_1$, $C_1 D_1$ u. s. f. seien so bemessen, dass sie gleichen Wärmezunahmen Q_1 entsprechen. Ist also Volum und Druck dieses Körpers bei der Temperatur T_1 gegeben durch Abscisse und Ordinate des Punktes A_1 und denken wir uns bei constanter Temperatur T_1 mehrmals nach einander immer die gleiche Wärmemenge Q_1 zugeführt, so werden Volum und Druck des Körpers nach und nach durch die Abscissen und Ordinaten der Punkte B_1, C_1, D_1, E_1 ausgedrückt sein. Schneidet nun eine zweite Isotherme

$T_2\,T_2$ dieselben adiabatischen Curven in den Punkten A_2, B_2, C_2, D_2, so sind wiederum unter sich gleiche Wärmemengen Q_2 erforderlich, um den Körper aus dem Zustand A_2 in die Zustände B_2, C_2 .... zu bringen. Macht daher der Körper einen Kreisprocess längs des Weges $A_1\,A_2\,B_2\,B_1\,A_1$ durch, so wird ihm einmal Q_2 zugeführt und dann Q_1 genommen, und die von ihm geleistete Arbeit ist durch den Flächeninhalt des Stückes $A_1\,A_2\,B_2\,B_1$ ausgedrückt.

Ganz dieselben Wärmen werden zugeführt und entzogen, also auch die gleiche Arbeit wird gewonnen, wenn der Körper seinen Kreisprocess längs $B_1\,B_2\,C_2\,C_1\,B_1$ oder längs der Gränzen irgend eines der Vierecke zwischen den Isothermen $T_1\,T_1$ und $T_2\,T_2$ durchmacht. Es sind also die Flächeninhalte dieser Vierecke zwischen $T_1\,T_1$ und $T_2\,T_2$ einander gleich.

Nun denken wir uns noch eine Anzahl Isothermen $T_3\,T_3$, $T_4\,T_4$ etc. so gezogen, dass $Q_2 - Q_1 = Q_3 - Q_2 = Q_4 - Q_3$. Es müssen dann offenbar auch die zwischen diesen Isothermen liegenden Flächenstücke gleich gross sein, denn sie stellen ja gleich grosse Arbeiten vor. Thomson's Vorschlag geht nun dahin, jene Temperaturen T_1, T_2, T_3.... als gleich weit von einander abstehend zu betrachten, deren Isothermen der obigen Construction genügen. Es ist offenbar, dass die so bestimmten Temperaturen ganz unabhängig sind von der Natur des Körpers. Es können die Curven ihre Form beliebig verändern; wählt man aber die Abstände der Isothermen stets derartig, dass sie der obigen Construction genügen, so stimmen die diesen Isothermen entsprechenden Temperaturen bei verschiedenen Körpern stets überein. Wollen wir die Scala so einrichten, dass die Grösse ihrer Grade mit der Celsiusscala übereinstimmt, so würden wir so zu verfahren haben, dass wir die Isothermen für den Eispunkt und für den Siedepunkt des Wassers bei 760 mm construiren und dann zwischen diesen beiden 99 Isothermen in der Weise einschalten, dass sie wiederum der obigen Constructionsbedingung der gleichen Flächenräume genügen. Diese Construction könnten wir dann noch unten und oben fortsetzen.

Es ist nun leicht zu zeigen, dass die so erhaltene Scala übereinstimmt mit derjenigen, die man an einem Gasthermometer, welches ein vollkommenes Gas enthält, ablesen würde, indem man Gay-Lussac's und Mariotte's Gesetz zu Grunde legt. Unter Zugrundelegung dieses Temperaturmaasses haben wir ja in §. 97 2) die Proportion

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2$$

abgeleitet, welche ebenso der Construction, Fig. 241, zu Grunde liegt. Wir definiren auch hier derselben Proportion gemäss diejenigen Temperaturen T_1, T_2, T_3, T_4 als gleich weit abstehend, welchen gleiche Zunahmen der Wärmemengen Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 entsprechen, und wir wählen für $T = 0$ jene Temperatur, wo keine Wärme Q mehr abzuführen ist, weil eben keine mehr da ist.

Die auf gleiche Druckzunahmen gegründete Scala des Luftthermometers, oder überhaupt des mit einem wirklichen Gase gefüllten Gasthermometers, stimmt also mit Thomson's theoretischer Scala in soweit überein, als die Luft oder das gebrauchte Gas dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folgt. Dies ist von 0° C. an nach aufwärts und bei mässigen Drucken nahe der Fall. In grosser Kälte und bei stärkeren Drucken weichen die Isothermen und die adiabatischen Curven beträchtlich von denen des vollkommenen Gases ab, weshalb das in gewöhnlicher Weise graduirte Gasthermometer dann nicht mehr mit Thomson's Scala stimmen kann; allein dies kann, wie wir bemerkt haben, die Thomson'sche Scala sowie den Beweis für die Existenz des absoluten Nullpunktes nicht erschüttern. Zur möglichst genauen Berechnung des numerischen Werthes des absoluten Nullpunktes gegenüber dem Eispunkte sind verschiedene Wege eingeschlagen worden, welche aber noch nicht zu einem ganz übereinstimmenden Resultate geführt haben. Mit Rücksicht darauf, dass der Spannungscoëfficient der Luft sich bei höherer Verdünnung dem Werthe 0·003642 nähert, hat Rankine den Werth 274·6 berechnet.

Rühlmann giebt in seinem Lehrbuche der mechanischen Wärmetheorie S. 555 für den Zusammenhang zwischen den Temperaturen T nach der absoluten Scala und den aus dem Spannungsluftthermometer abgeleiteten Celsiustemperaturen t die Gleichung

$$T = 273{\cdot}89 + 1{\cdot}00026\,t - 0{\cdot}0000026\,t^2.$$

Nach dieser Gleichung ist die grösste Abweichung zwischen 0 und 100° in der Nähe von 50° gleich 0·0065° C., um welche das Luftthermometer höher steht, eine Differenz, die wohl fast immer vernachlässigt werden kann.

Begriff der Energie, ihre Hauptformen, ihre Unzerstörbarkeit und ihr Ursprung. 101 Wir haben schon im §. 83 vorgreifend den Ausdruck Energie gebraucht; wir kommen nun dazu, diesen Begriff in erweiterter Form zu definiren.

Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten. Sie wird daher gemessen durch die Grösse dieser Arbeit und stellt daher eine Anzahl Kilogrammmeter vor. Manchesmal jedoch findet man es bequemer, diese Grösse durch eine äquivalente Anzahl von Wärmeeinheiten auszudrücken, die man ja immer im Bedarfsfalle durch Multiplication mit der Zahl $J = 424$ in Arbeitseinheiten umrechnen kann.

Die Energie kommt nun in den verschiedensten Formen vor, denn in den verschiedensten Zuständen haben die Körper die Fähigkeit, Arbeit zu leisten. Wir geben hier zunächst ein Eintheilungsschema der Energieformen und knüpfen dann daran erläuternde Bemerkungen:

Energie.

Potentielle Energie. (Energie der Lage, Spannkraft.)				Kinetische Energie. (Energie der Bewegung, lebendige Kraft.)			
Energie der Lage sichtbarer Massen (Gravitation). Energie einer gehobenen Last, eines Wassergefälles. Energie der Gravitation der Planeten zur Sonne etc.	Energie der Lage gleichartiger Moleküle. Energie der Elasticität, z. B. der gespannten Feder, des comprimirten Gases. Energie der Cohäsion, des Aggregatzustandes etc.	Energie der Lage ungleichartiger Moleküle und Atome (Affinität). Energie getrennter sich chemisch anziehender Atome, Energie der Brennstoffe, Energie getrennter Moleküle (Lösungs-Energie). Energie explosibler Verbindungen, des Schiesspulvers etc.	Energie der elektrischen und magnetischen Spannung.	Energie des elektrischen Stromes.	Energie der Bewegung des Aethers. Energie der Licht- und Wärmestrahlen.	Energie der Bewegung sichtbarer Massen. Energie der fortschreitenden Bewegung. Energie des Windes und des bewegten Wassers, der abgeschossenen Kugel. Energie der relativen Bewegungen, der schwingenden, rotirenden Bewegungen. Energie des Pendels, des Schwungrades. Energie der Schallschwingungen.	Energie der Bewegung der Moleküle und Atome. Energie der fühlbaren Wärme.

Wir wollen die Uebersicht der Formen der Energie mit jener beginnen, welche in einer gehobenen Last enthalten ist. Da wir die Arbeit, welche zur Hebung eines Kilogramms auf 1 m Höhe aufgewendet werden muss, gleich Eins gesetzt haben, so ist auch die Arbeit, die das Kilogramm beim Sinken um 1 m abgiebt, also die Energie des Kilogramms in 1 m Höhe gleich 1 kgm. Zweckmässiger wäre es freilich, wenn man statt der veränderlichen Schwerkraft das absolute Kraftmaass der Einheit der Energie zu Grunde legen würde. Auch ist zu bedenken, dass die Energie eigentlich nicht in der gehobenen Last allein enthalten ist. Es bilden vielmehr Erde und gehobene Last mitsammen ein System, dem die Energie innewohnt. Ebenso bildet z. B. die Sonne mitsammt den Planeten ein System, das Energie besitzt.

Die Energie der gehobenen Last oder der sich gegenseitig anziehenden Weltkörper heissen wir potentielle Energie, weil die Arbeitsleistungsfähigkeit in denselben nur potentiell, nicht actuell enthalten ist. Die gehobene Last arbeitet nicht als solche, sie kann aber arbeiten, indem sie sinkt. Es ist also die Lage der sich anziehenden Massen gegen einander, welche ihre Arbeitsfähigkeit bedingt, daher auch der Name Energie der Lage. In einem ganz ähnlichen Falle befindet sich eine gespannte Feder, ein comprimirtes Gas, überhaupt ein gespannter elastischer Körper. Die Lage seiner Moleküle befähigt ihn zur Arbeitsleistung. Diese ist dahin, wenn die Ruhelage eingetreten ist. Da wir nun die Kraft, welche auftritt, wenn wir eine Feder spannen, d. i. in die arbeitsfähige Lage bringen, auch Spannkraft nennen, so hat man diesen Ausdruck auch für die potentielle Energie gebraucht.

Analog mit den sich anziehenden Massen (der gehobenen Last) und dem gespannten elastischen Körper, befinden sich nun die chemisch verschiedenen, einander getrennt gegenüberstehenden Stoffe, welche sich zu vereinigen streben. Die Affinität oder chemische Spannkraft ist daher ebenfalls ein Fall von potentieller Energie. Die Energie entgegengesetzter, sich anziehender Elektricitäten und magnetisirter Massen wollen wir hier vorgreifend nur nebenbei erwähnen.

Die Verwandtschaft und die Aequivalenzfähigkeit aller dieser Energieformen wird nun insbesondere dadurch recht klar erwiesen, dass dieselben sämmtlich direct oder indirect in eine der Energieformen der anderen Gruppe übergeführt werden können, die wir mit dem Namen kinetische Energie (auch actuelle Energie, Energie der Bewegung, lebendige Kraft) bezeichnen. Zunächst erfolgt beim Fallen der gehobenen Last, beim Zusammenstürzen sich anziehender Weltkörper, eine fortschreitende Bewegung der Theile. Insofern man dann nur einen der bewegten Theile ins Auge fasst, spricht man von der Energie der fortschreitenden Bewegung. Eine solche kann natürlich auch aus der Spannkraft der Feder oder des comprimirten Gases oder aus chemischer Spannkraft hervorgehen. So z. B. enthält der von der gespannten Sehne abgeschnellte Pfeil, die abgeschossene Kugel der Windbüchse oder das

durch die im Schiesspulver aufgehäuften Affinitäten bewegte Projectil Energie fortschreitender Bewegung. Insofern es jedoch in der Welt nur relative Bewegungen giebt, ist diese Betrachtungsweise der fortschreitenden Bewegung nicht stichhaltig und unterscheidet sich demnach diese Energieform nicht wesentlich von der Energie der relativen Bewegung der Bestandtheile eines Körpers, zu welcher wir auch die schwingende und rotirende Bewegung rechnen können. Eine Taschenuhr wäre ein Beispiel für die Verwandlung von potentieller Energie (der gespannten Feder) in kinetische Energie der Bewegung der Bestandtheile. Bei der durch Gewichte bewegten Uhr ist es die potentielle Energie der gehobenen Last, welche in kinetische Energie verwandelt wird.

Diese Formen kinetischer Energie sichtbarer Bewegung gehen nun sehr häufig über in eine andere Form, bei welcher wir keine Bewegung sehen, in die Wärme. Wir greifen einer späteren Stelle vor, wenn wir hier anführen, dass wir in der Wärme eine nicht sichtbare Bewegung der Molecüle und Atome vermuthen und deshalb die Wärme ebenfalls als eine Form der kinetischen Energie auffassen. Eine Energie aber ist sie jedenfalls, denn sie geht aus dieser hervor und kann in solche wieder übergehen. Da sie beim Schmelzen und Verdampfen verschwindet, so muss beim Uebergang in den höhern Aggregatzustand potentielle Energie angehäuft werden (sogenannte latente Wärme). Die Energie des elektrischen Stromes sei hier nur erwähnt.

Eine eigenthümliche Zwischenstellung nehmen nun jene Energieformen an, welche sich bei näherer Betrachtung als im fortwährenden Wechsel kinetischer Energie in potentielle und umgekehrt begriffen darstellen. Es ist dies die Energie der schwingenden Bewegungen. Ein Pendel z. B. enthält im Momente des Durchganges durch die Ruhelage das Maximum kinetischer Energie, im Momente des grössten Ausschlages ist diese gleich Null, dafür ist die potentielle Energie am grössten geworden, denn die Pendelkugel hat die grösste Höhe erreicht. Gleich darauf sinkt sie wieder, die potentielle Energie wird zurückverwandelt in kinetische Energie. So ist es bei allen schwingenden Körpern, also auch bei den tönenden Körpern, wie die Stimmgabel. Bei den Schwingungen der Gase wird sogar jedesmal ein Theil der potentiellen Energie in Wärme und diese zurück in potentielle Energie verwandelt, da das Gas abwechselnd adiabatisch comprimirt und wieder ausgedehnt wird. Umkreist ein Weltkörper einen anderen in einer Ellipse, wie z. B. die Erde die Sonne, so wird bei jedem halben Umlaufe auf dem Wege von der Sonnennähe bis in die Sonnenferne kinetische Energie in potentielle umgewandelt, während im darauffolgenden Halbjahre die umgekehrte Verwandlung eintritt. Bei der Schallbewegung und noch mehr bei der Licht- und Wärmestrahlung findet dieser fortwährende Wechsel zwischen kinetischer und potentieller Energie mit der grössten Schnelligkeit statt.

Höchstwahrscheinlich findet Aehnliches auch bei jenen Schwingungen fester Körper statt, welche die Wärme derselben ausmachen. Wir haben im obigen Schema diese Energieformen sämmtlich bei der kinetischen Energie eingereiht.

Man theilt die Energie eines Körpers wohl auch in eine äussere und innere Energie ein und nennt die letztere auch seine wesentliche Energie. Letztere ist diejenige Arbeitsfähigkeit, die ein Körper ausschliesslich in Folge seines augenblicklichen Zustandes ohne Einwirkung von Aussen besitzt. Eine abgeschossene Bombe z. B. enthält als äussere Energie die ihrer fortschreitenden Bewegung, als innere ihre Wärme und ihre Explosionsfähigkeit.

Jeder Körper enthält eine gewisse Menge von Energie, die wir nie im Stande sind, ihm ganz zu entziehen, da wir ihn nie bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen vermögen. Wir können demnach auch nie den ganzen Energieinhalt der absoluten Grösse nach bestimmen. Wir können nur den Energieinhalt bei irgend einem Zustande mit dem bei einem anderen Zustande, den wir als Normalzustand bezeichnen, vergleichen und die Differenz der Energieinhalte bestimmen. Wir werden zu diesem Zwecke den einen Zustand durch Arbeits- oder Wärmezufuhr oder Abfuhr in den anderen überführen, und dann die algebraische Summe dieser Energieänderungen berechnen. Solche Energiedifferenz haben wir beispielsweise im §. 74 für Knallgas und Wasser berechnet, jedoch damals nicht in Arbeitseinheiten, sondern in Calorien angegeben.

Nimmt man die Energie beim Normalzustande zum Ausgangspunkt, so kann man auch von negativer Energie sprechen. Dieselbe ist aber nicht wirklich negativ, so wenig als die Temperaturen, die unterhalb des Anfangspunktes der Celsiusscala liegen, negative Temperaturen sind.

Man nennt endlich denjenigen Theil der Energie eines Körpers, der unter den gegebenen Umständen für mechanische Zwecke disponibel ist, freie Energie desselben. So z. B. gehört die Wärme eines Körpers über der Umgebungstemperatur zu seiner freien Energie. Die Wärme unterhalb derselben Temperatur ist ebenfalls Energie, aber nicht disponibel, da sie nur dann in Arbeit verwandelbar ist, wenn Wärme vom wärmeren zum kälteren Körper übergehen kann.

Die Energie ist unzerstörbar, ihre Quantität also constant.

Dies ist eine bis jetzt stets bestätigte Thatsache, welche wohl eben so fest steht, wie irgend eine andere physikalische Erfahrung. Der Satz von der Aequivalenz der Arbeit und Wärme ist nur ein specieller Fall dieses allgemeineren Satzes von der Erhaltung der Energie.

Was für die Chemie der Satz von der Unzerstörbarkeit der Materie ist, das ist für die Physik der Satz von der Unzerstörbarkeit der Energie.

Forscht man den Quellen der Energie auf der Oberfläche der Erde nach, so wird man fast ausschliesslich zuletzt auf die Sonne zurück-

geführt. Die Muskelkraft der Menschen und Thiere beruht auf dem Verbrennungsprocess der Nahrungsmittel und diese führt zurück zum Pflanzenprocess, welcher seine Energie vom Sonnenlicht und der Sonnenwärme empfängt. Die Energie der Dampfmaschine führt auf die Verbrennungswärme der Steinkohle, also wiederum auf den vorweltlichen Pflanzenwuchs und durch diesen zur Sonne zurück. Dasselbe ist mit der Energie der Winde und der Gewässer der Fall, denn diese verdanken ihre Energie den meteorologischen Processen, die durch die Sonnenwärme eingeleitet werden. Die Energie des elektrischen Stromes beruht auf den chemischen Processen in der galvanischen Säule. Die Oxydation des Zinks in derselben setzt eine Reduction des Zinks aus seinen Erzen durch Kohle voraus, welche also wiederum auf die Sonne zurückführt.

Der ununterbrochenen grossartigen Zufuhr von Energie von der Sonne auf die Erde steht eine ununterbrochene Abfuhr von Energie von der Erde durch Ausstrahlung von Wärme in den kalten Weltenraum gegenüber. Die Frage nach dem endlichen Schicksale unseres Planeten oder unseres ganzen Planetensystems, welches in Folge dieses fortwährenden Verlustes eintreten wird, hat die Physiker vielfach beschäftigt, liegt jedoch ausserhalb der Aufgabe dieses Buches.

102 **Begriff der Entropie.** Ungleich schwieriger zu verstehen als der Begriff der Energie ist eine andere wichtige Grösse, welche bei den eingehenderen Untersuchungen der mechanischen Wärmetheorie eine hervorragende Rolle spielt. Diese Grösse führt nach Clausius den Namen Entropie. Die engen Gränzen unseres Buches gestatten uns nur so viel über dieselbe hier mitzutheilen, als zum Verständniss ihres Begriffs und ihrer nächsten Beziehungen zu anderen bekannten Grössen erforderlich ist.

Die Entropie eines Körpers ist ebenso wie Volum, Druck, Temperatur, eine ganz bestimmte von dem eben vorhandenen Zustande des Körpers abhängige physikalische Eigenschaft, welche durch eine Zahl angebbar ist. Zunächst gilt für die Entropie bezüglich des Nullpunktes dasselbe, wie für die Energie; hätte ein Körper die absolute Temperatur Null, so wäre sowohl seine Energie als auch seine Entropie gleich Null. Da wir diesen Zustand nicht herstellen können, so können wir auch nicht den absoluten Werth der Entropie bestimmen; wir können jedoch von jenem Werthe desselben anfangen zu rechnen, der einem bestimmten willkürlich gewählten Normalzustande zukommt. Der Mehrgehalt an Entropie bei irgend einem anderen Zustande lässt sich dann folgendermaassen auffinden. Man denke sich den Körper zunächst gegen alle Wärmeverluste und Aufnahmen isolirt, und lasse ihn dann sich ausdehnen oder zusammenziehen, bis er die Temperatur des Normalzustandes T erreicht hat. Jetzt hebe man die Wärmeisolirung auf, erhalte ihn auf der Temperatur T constant und bringe ihn nun noch auf den Normaldruck. Giebt der Körper hierbei die Wärmemenge Q ab, so ist seine Entropie

im früheren Zustande um $\frac{Q}{T}$ grösser als im Normalzustande. Nennen wir also die Entropie im Normalzustande φ_1, diejenige im früheren Zustande φ_2, so ist:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{Q}{T}.$$

Wir könnten also mit Worten den Mehrgehalt eines Körpers an Entropie über dem des Normalzustandes bezeichnen: als das Verhältniss zwischen derjenigen Wärmemenge, die ihm bei der Normaltemperatur entzogen werden muss, um ihn in den Normalzustand zu bringen, zu der Normaltemperatur selbst.

Tritt demnach bei irgend einer Temperatur T die Wärme Q in einen Körper ein und wird dadurch die Entropie von φ_1 auf φ_2 gesteigert, so ist

$$Q = T(\varphi_2 - \varphi_1),$$

dabei denkt man sich in der Regel die Masseneinheit (1 kg) der Substanz zu Grunde gelegt. Es versteht sich, dass bei grösserer Masse die Entropie der Masse proportional zunimmt. Die Entropie eines Systems von Körpern ist gleich der Summe der Entropien der einzelnen Körper.

Während die Energie weder vermehrt noch vernichtet werden kann, ist die Entropie veränderlich. Dies lässt sich am einfachsten in folgender Weise zeigen. Denken wir uns zwei Körper von den Temperaturen T_1 und T_2. Ihre Wasserwerthe seien so gross, dass man ihnen die Wärmemenge Q nehmen oder zuführen kann, ohne die Temperaturen merklich zu verändern.

Geht nun die Wärme Q bei der Temperatur T_2 von dem ersten Körper fort und auf den zweiten Körper bei der Temperatur T_1 über, so ist die Wärmemenge, also auch der Energievorrath, nachher eben so gross wie vorher. Nicht so verhält es sich mit dem Vorrath von Entropie. Die Entziehung der Wärme Q bei der Temperatur T_2 heisst Entziehung der Entropie $\frac{Q}{T_2}$. Ebenso ist Zufuhr von Wärme Q bei der Temperatur T_1 gleichbedeutend mit Vermehrung der Entropie um den Betrag $\frac{Q}{T_1}$, mithin ist die Entropie nach der Ueberführung um die Grösse

$$\frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q\,\frac{T_2 - T_1}{T_2\,T_1}$$

gewachsen. Da die Wärme von selbst, d. h. ohne Compensation, immer nur vom wärmeren Körper zum kälteren übergeht und nicht umgekehrt, so ist also $T_2 - T_1$ immer positiv. Die Entropie kann also bei diesem Processe wohl wachsen, aber nie abnehmen.

Clausius hat gezeigt, dass dieser Satz einer Verallgemeinerung fähig ist, dass es überhaupt keinen Process giebt, der zur Verminderung der Entropie führt, dass sie im günstigsten Falle, nämlich beim umkehr-

baren Kreisprocesse, gleich gross bleibe. Er spricht diesen Satz mit den Worten aus:

Die Entropie des Weltalls strebt einem Maximum zu. Es ist dies eine der Formen, in welche der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie gekleidet werden kann.

Der Begriff der Entropie mag durch die nachfolgenden von Maxwell hervorgehobenen Analogien an Verständlichkeit gewinnen. Arbeit, Druck und Volum stehen zu einander in einem ähnlichen Verhältniss, wie Wärme, Temperatur und Entropie. Diese sechs Grössen lassen sich also folgendermaassen gruppiren:

$$L, \; p, \; v$$
$$Q, \; T, \; \varphi.$$

Nimmt das Volum eines Gases beim Drucke p vom Volum v auf v' zu, so ist:

$$L = p\,(v' - v)$$

die vom Gase geleistete Arbeit.

Nimmt die Entropie bei der Temperatur T von φ auf φ' zu, so ist

$$Q = T\,(\varphi' - \varphi)$$

die vom Gase aufgenommene Wärme.

L und Q sind beides Formen der Energie. p und T sind beides Grössen der Art, dass ihre Gleichheit für zwei sich berührende Körper das Gleichgewicht bestimmt. Haben nämlich zwei Gasmassen, welche communiciren, ungleichen Druck, so entsteht Gasströmung; haben zwei sich berührende Körper ungleiche Temperatur, so entsteht Wärmeströmung. v und φ endlich haben das Gemeinsame, dass ohne ihre Aenderung keine Energie austreten oder eintreten kann, dass aber die Quantität der letzteren nicht durch die Aenderung von v oder φ allein, sondern durch das Product dieser Aenderungen mit p oder T gemessen wird.

Man könnte die Entropie eines Systems auch definiren als denjenigen Theil seiner inneren Energie, welcher sich nicht in Arbeit umsetzen lässt. Dieser Theil kann nie kleiner, wohl aber grösser werden.

Wir schliessen hiermit vorläufig die rein theoretischen Erörterungen der letzteren Paragraphen mit dem Bemerken, dass dieselben sehr lückenhaft sind. Dieselben sollten nur dazu dienen, einen ersten Einblick in dieses Gebiet zu gewähren, um das Interesse an demselben zu erregen. Zum weitern Studium empfehlen sich ausser den citirten Originalarbeiten die Lehrbücher von Zeuner, Krebs, Rühlmann, Röntgen, Maxwell etc.

103 **Die Heissluftmaschine und die Gaskraftmaschine.** Eine Maschine, bei welcher durch die Ausdehnung erhitzter Luft Arbeit gewonnen wird, heisst eine Heissluftmaschine. Der Name calorische Maschine, welcher hierfür auch in Uebung ist, wird zweckmässiger zur allgemeinen Bezeichnung aller jener Maschinen gebraucht,

welche Wärme in Arbeit umzusetzen bestimmt sind. Es gehören demnach zu den calorischen Maschinen auch noch die Gasmotoren und die Dampfmaschinen.

Als Erfinder der ersten Heissluftmaschine wird John Stirling in Glasgow bezeichnet, doch ist seine im Jahre 1827 construirte Maschine nicht weiter bekannt geworden. Dagegen gelang es Johannes Ericsson, einem schwedischen Ingenieur, nach manchen Misserfolgen seine Maschine, an deren Verbesserung er von 1853 bis 1860 arbeitete, insbesondere für den Betrieb des Kleingewerbes in Anwendung zu bringen. In neuerer Zeit wurden diese Maschinen in verschiedener Weise abgeändert und es lassen sich die sämmtlichen Constructionen in drei Gruppen bringen:

I. Offene Heissluftmaschine mit offener Feuerung (Ericsson 1860).
II. Offene Heissluftmaschine mit geschlossener Feuerung (Mazeline, Hock).
III. Geschlossene Heissluftmaschine mit äusserer Feuerung (Lauberau, Lehmann).

Bei den Maschinen der ersten Gruppe wird kalte Luft eingesaugt, erwärmt und, nachdem sie Arbeit geleistet, als warme Luft ausgestossen. Bei denen der zweiten Gruppe wird kalte Luft in den geschlossenen Feuerraum gepresst und dort ihr Sauerstoff zur Verbrennung der Kohle verwendet. Die heissen Verbrennungsgase sammt dem mit erhitzten Stickstoff wirken auf den Arbeitskolben und werden dann ausgestossen.

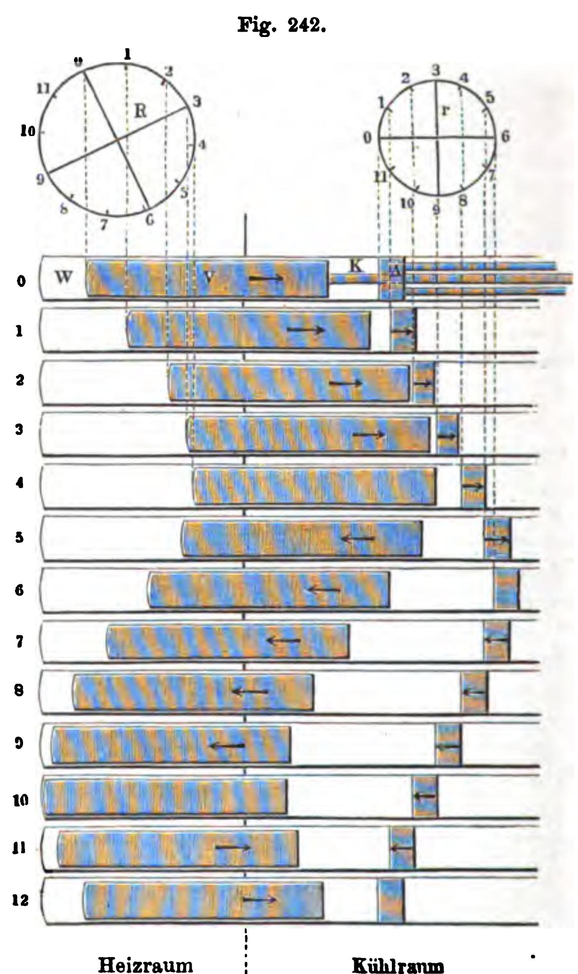
Bei den Maschinen der dritten Gruppe ist die Feuerung offen, dagegen bleibt die arbeitende Luft eingeschlossen und wird nur abwechselnd in einen heissen und einen kalten Raum gebracht.

Wir wollen eine Maschine der letztern Gruppe (System Lehmann) in ihren Haupttheilen beschreiben und zu diesem Zwecke zuerst ein Schema der Stellungen der Hauptbestandtheile in den verschiedenen Phasen in Fig. 242 (a. f. S.) ins Auge fassen.

WK stelle eine am linken Ende geschlossene cylindrische Röhre vor, in welcher sich der Arbeitskolben A luftdicht hin- und herschieben lässt. In dem dadurch abgeschlossenen Raume ist der Verdränger V, d. i. ein langer allseitig verschlossener cylindrischer Körper von etwas kleinerem Durchmesser als das Innere der Röhre enthalten; derselbe lässt sich mittelst einer Kolbenstange, welche den Arbeitskolben A luftdicht durchsetzt, hin- und herschieben. Dabei verdrängt er die Luft abwechselnd aus dem Raume W in den Raum K und schafft sie von dort wieder zurück nach W. Der Raum W ist vom Heizraum umgeben und besitzt daher anhaltend eine hohe Temperatur, der Raum K dagegen ist vom Kühlwasser umflossen und möglichst kalt erhalten. Die beiden am Kolben A befestigten Kolbenstangen sind durch eine Kurbel mit der Axe eines Schwungrades verbunden (in der Figur nicht sichtbar). Hat diese Kurbel eine Länge gleich dem Radius des Kreises r, so erhalten wir durch die angedeutete Construction die Lagen des innern Randes des

Arbeitskolbens, welche nach je $\frac{1}{12}$ einer ganzen Umdrehung des Schwungrades sich ergeben. Die mittlere dem Verdränger zugehörige Kolbenstange ist mittelst einer etwas grössern Kurbel von der Länge des Radius des grössern Kreises R mit derselben Schwungradaxe und zwar in der Weise verbunden, dass die beiden Kurbeln mit einander einen Winkel

Fig. 242.



von etwa 65° einschliessen. Geben wir also bei der Construction des eingetheilten Kreises R dem Diameter 0 — 6 eine Neigung von 65° gegenüber jener des Radius 0 — 6 des kleinen Kreises, so erhalten wir durch Projection die gleichzeitigen Stellungen des inneren Randes des Verdrängers in den auf einander folgenden Zwölfteln einer Umdrehung.

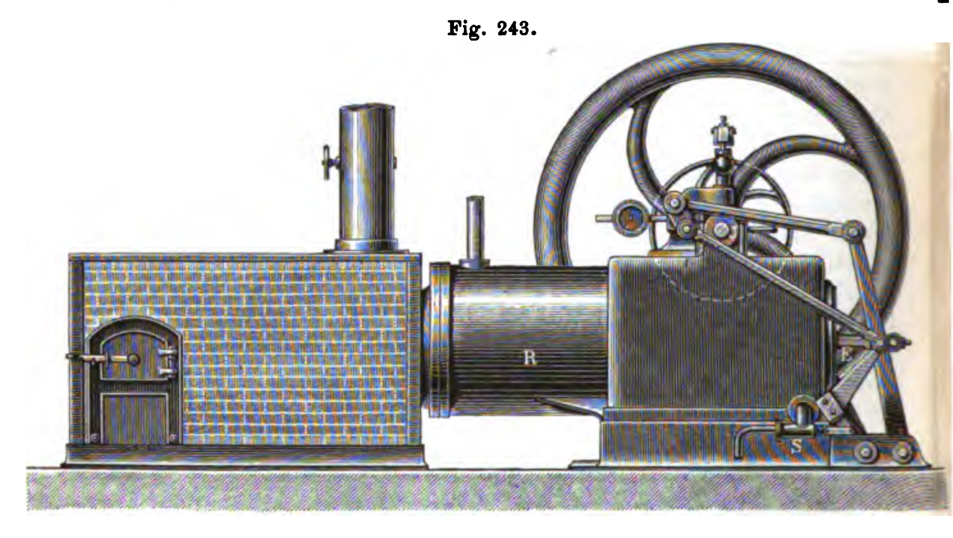
Die über einander stehenden Zeichnungen 0 bis 12 der Fig. 242 stellen also die nach einander eintretenden gleichzeitigen Stellungen des Verdrängers *V* und des Arbeitskolbens *A* vor.

Der Verlauf ist also folgender: Hat der Arbeitskolben *A* die äusserste Lage nach Innen (0) erreicht, so ist die Luft in *W* und *K* zusammengepresst und wird soeben durch Vorwärts- (Rechts-) Bewegung des Verdrängers *V* aus dem kalten Raume *K* in den heissen *W* gedrängt. Die Luft beginnt sich also auszudehnen. Der nächste Moment (1) zeigt daher den Arbeitskolben im Vorrücken, ebenso den Verdränger. In (2) erreicht der Verdränger den Kolben, alle Luft ist also in den heissen Raum gedrängt. Während der nächsten beiden Zeitabschnitte (bis 4) rückt der Verdränger noch immer vor, dann beginnt er seinen Rückgang, um die Verdrängung und Abkühlung der Luft einzuleiten. Der Arbeitskolben rückt noch bis zum Momente (6) vor, da die Luft eine gewisse Zeit braucht, um die höchste Temperatur anzunehmen. Von (6) an beginnt die Rückwärtsbewegung des Kolbens und zwar in Folge der Trägheit des Schwungrades. Der Verdränger rückt nun immer weiter nach Innen und erreicht im Momente (10) die Hinterwand. Nun ist alle Luft im Kühlraum, der Kolben weicht aber noch einige Momente länger zurück, da die Abkühlung der Luft einige Zeit beansprucht. Inzwischen beginnt bereits wieder die Vorrückung des Verdrängers und damit die Zurückschaffung und Erhitzung der Luft. Die Ausdehnung der Luft bringt also zunächst nur die Vorschiebung des Kolbens *A* zu Stande. Die Rückbewegung erfolgt durch die im Schwungrade aufgestapelte Energie. Offenbar wird dazu weniger Arbeit verbraucht, als beim Vorwärtsgehen gewonnen wird. Die Hin- und Herbewegung des Verdrängers erfordert nur diejenige Arbeit, welche zur Ueberwindung der Reibung erforderlich ist, da der Druck in *W* und *K* stets nahe derselbe ist. Die heisse Luft in *W* wirkt nicht direct auf den Kolben *A*, sondern drückt erst auf die kalte Luft in *K* und diese überträgt den Druck auf den Kolben. Derselbe kommt daher nie mit der heissen Luft in Berührung, was wesentlich zur Schonung seiner Liederung und der Schmierstoffe beiträgt und dieser Construction den Vorrang giebt.

Nach diesen vorausgeschickten Erläuterungen des Princips der Maschine wird nun das Verständniss der Fig. 243, 244 und 245 (a. f. S.), welche eine wirklich ausgeführte Lehmann'sche Heissluftmaschine darstellen, keine Schwierigkeiten bereiten. Fig. 243 zeigt eine Seitenansicht und lässt den Ofen, die Aussentheile des Kühlraumes *R*, das Schwungrad, dessen Axe *J*, und die etwas complicirte Hebelverbindung mit den beiden Kolbenstangen übersehen. *S* ist die Pumpe für das Kühlwasser. Der Längsdurchschnitt (Fig. 244) zeigt den Feuerraum, dann den Cylinder, der zur leichteren Reparatur aus drei Theilen zusammengesetzt ist, den Kühlwasserraum *R R*, den Verdränger *V V* und den Arbeitskolben *A*. Der Verdränger ist aus Eisenblech zusammengenietet und läuft auf der Rolle *P*, welche in der Vertiefung *B* frei beweglich ist, hin und her.

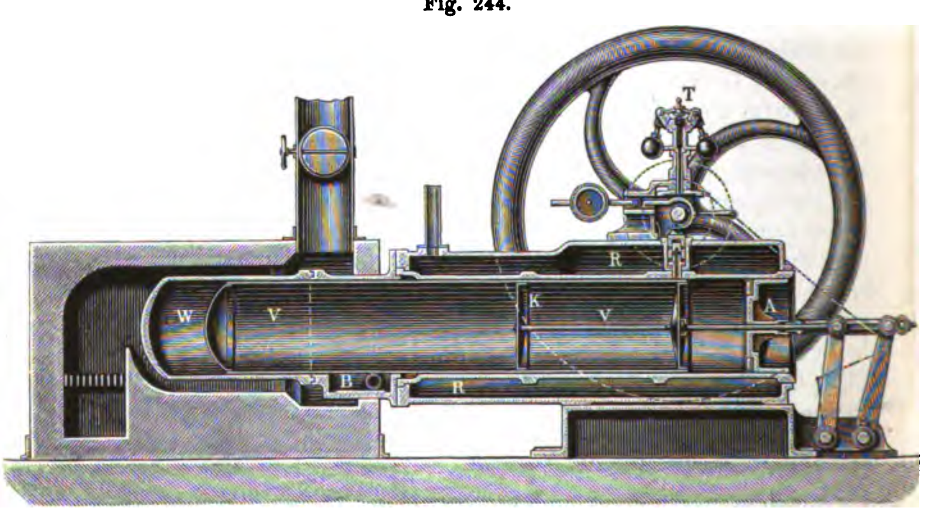
Fig. 245 zeigt in der Vorderansicht die beiden Kolbenstangen *EE* des Arbeitskolbens und die Hebelverbindungen mit der Axe. Der Centrifugalregulator *T* (Fig. 244) wirkt auf eine Bremse, welche bei wach-

Fig. 243.



sender Umdrehungsgeschwindigkeit auf die Axe drückt, oder auf ein Ventil, welches die gespannte Luft zum Theil entweichen lässt, ein System, welches allerdings theoretisch unvollkommen ist.

Fig. 244.

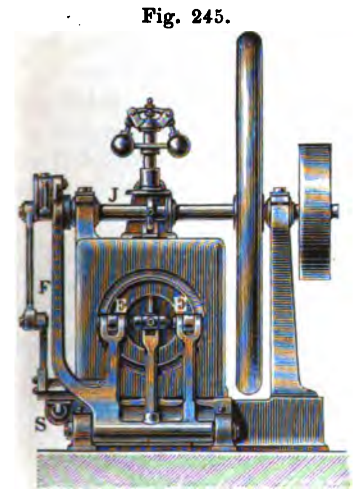


Die Lehmann'sche Heissluftmaschine ist in Deutschland ziemlich verbreitet und hat sich bei kleinem Kraftbedarf ($\frac{1}{12}$ bis 4 Pferdekräfte)

sehr gut bewährt. Vor der Dampfmaschine hat sie den Vorzug vollständiger Gefahrlosigkeit.

Die Gaskraftmaschine, von Lenoir in Paris erfunden, hat mit der Heissluftmaschine das Gemeinsame, dass die Ausdehnung erhitzter Gase als Arbeitsquelle benutzt wird. Die Erhitzung erfolgt jedoch nicht durch Wärmezufuhr von Aussen, sondern durch die Verbrennung eines der atmosphärischen Luft beigemengten kleineren Volums Leuchtgases. Durch einen überschlagenden elektrischen Funken oder durch Annäherung einer kleinen Flamme wird das explosive Gasgemisch entzündet und dadurch der Kolben vorgeschoben. Bei Lenoir's Maschine findet diese Wirkung abwechselnd auf beiden Seiten des Kolbens statt. Bei der „atmosphärischen Gaskraftmaschine" von Langen und Otto in Köln wird nur auf einer Seite des Kolbens die Explosion eingeleitet, der Kolben, dessen Stange in diesem Momente ausser Verbindung mit dem Schwungrade ist, emporgeschleudert und hierauf nach eingetretener Abkühlung des explodirten Gemisches durch den Druck der Atmosphäre niedergedrückt. In diesem Momente stellt sich die Verbindung der Kolbenstange mit dem Schwungrade her und wird sonach das letztere angetrieben. Die im Schwungrade angehäufte Energie setzt sodann die Bewegung des Kolbens so weit fort, bis das verbrauchte Gasgemisch ausgestossen und neues eingesaugt ist, worauf wieder Explosion wie vorhin erfolgt. Dieser Gasmotor hat sich als vortheilhaft bewährt, er theilt mit Lehmann's Heissluftmaschine den Vorzug der Gefahrlosigkeit, hat ausserdem den Vortheil, dass er augenblicklich in Gang gesetzt und abgestellt werden kann, verursacht aber ein lästiges Geräusch. Letzteres ist bei einer neueren Construction von Otto vermieden.

Fig. 245.



1 kg Leuchtgas braucht zur Verbrennung 14·5 kg Luft. 1 cbm Leuchtgas braucht demnach 6·3 cbm Luft. Bei Langen-Otto's Maschine wird durchschnittlich ein Volumtheil Gas mit acht Volumtheilen Luft gemischt; es entsteht bei der Explosion momentan eine Temperaturerhöhung von nahe 1900^0 und ein Druck von nahe 7·4 Atmosphären.

Per Stunde und Pferdekraft wird durchschnittlich 1 cbm Gas verbraucht.

(Näheres über Heissluft- und Gasmaschinen und deren Berechnung in Rob. Röntgen's Grundlehren der mechan. Wärmetheorie.)

104 **Arbeitsleistung bei der Verdampfung.** Auf dem Boden eines hohlen Cylinders von 1 qm Querschnitt befinde sich 1 l Wasser von 0^0 und auf dieses sei ein Kolben K, Fig. 246, direct aufgesetzt, auf welchem ein Druck p lastet. Dieser Druck p sei derjenige, welcher gleich ist der Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes von t^0 C. Die Tabelle auf Seite 478 und 479 enthält nach Régnault's Versuchen die Werthe von p für die in der ersten Columne angegebenen Temperaturen, und zwar ist hier p der Druck, welchen der gesättigte Dampf bei der entsprechenden Temperatur auf 1 qm ausübt.

Fig. 246.



Das Wasser unter dem Kolben werde nun von 0^0 bis t^0 erwärmt, so wird es sich dabei um eine Grösse ausdehnen, welche wir bei unseren gegenwärtigen Betrachtungen ignoriren können. Behufs dieser Temperaturerhöhung ist eine Wärmemenge

$$q = t + 0{\cdot}00002\,t^2 + 0{\cdot}0000003\,t^3$$

nöthig, wenn man die Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Wassers berücksichtigt, während $W = t$ wäre, wenn man die specifische Wärme des Wassers constant gleich 1 setzte. Hierbei ist diejenige Wärmemenge als Einheit zu nehmen, welche nöthig ist, um die Temperatur von 1 kg (1 l) Wasser von 0^0 auf 1^0 C. zu erhöhen. Während dieser Temperaturerhöhung von 0^0 auf t^0 kann noch kein Dampf gebildet werden. Setzen wir aber die Wärmezuführung fort, so beginnt jetzt die Dampfbildung und zwar hat der Dampf gerade die Spannung p; er schiebt den Kolben zurück und der frei werdende Raum füllt sich fortwährend mit frischem Dampf von gleicher Spannung, bis endlich alles Wasser in Dampf verwandelt ist. In diesem Momente ist das Ziel erreicht; die Wärme, welche man dem Wasser von t^0 während der Dampfbildung bei constantem Drucke zuführen musste, werde mit r bezeichnet. Diese Wärmemenge r nennt man gewöhnlich die gebundene oder latente Wärme, denn sie verschwindet für das Thermometer, weil während des ganzen Vorganges die Temperatur t unverändert bleibt. Wir haben dafür nach Clausius den Namen Verdampfungswärme adoptirt (siehe das Schema Seite 361).

Die ganze Wärmemenge, die man unter den gemachten Voraussetzungen dem Wasser von 0^0 zuführen musste, um es in Dampf von t^0 und der entsprechenden Spannung p zu verwandeln, ist demnach

$$\lambda = q + r.$$

Nach Régnault's Versuchen ist aber die für den fraglichen Zweck erforderliche Wärmemenge

$$\lambda = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305\,t,$$

folglich ist auch, da $r = \lambda - q$

$$r = 606{\cdot}5 - 0{\cdot}695\,t - 0{\cdot}00002\,t^2 - 0{\cdot}0000003\,t^3.$$

Statt dieses Werthes von r bringt Clausius den Näherungswerth

$$r = 607 - 0{\cdot}708\,t \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

in Anwendung, nach welchem die Zahlenwerthe der sechsten Verticalreihe der Tabelle auf Seite 478 berechnet sind, während die fünfte Columne die entsprechenden Werthe für λ enthält.

Wenn die ganze Wärmemenge r lediglich zu äusserer Arbeit verwendet würde, so wäre es leicht, nach dem Gesetz von der Aequivalenz das Volumen des gebildeten Dampfes zu bestimmen, denn man hätte

$$r = A p v,$$

und da r, A und p bekannt sind, so würde sich aus dieser Gleichung das Volumen v des Raumes KK', Fig 246, ergeben, welcher im Cylinder unter dem Kolben frei wird, während 1 kg Wasser von t^0 in Dampf von t^0 verwandelt wird. So einfach ist aber hier die Sache nicht.

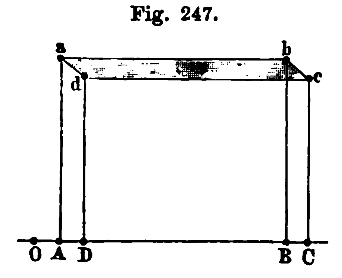
Die Wärmemenge r, welche man der Gewichtseinheit Wasser von t^0 zuführen muss, um dasselbe in gesättigten Dampf von t^0 zu verwandeln, ist zwar durch Régnault's Versuche bekannt, allein diese Wärmemenge zerfällt, wie wir bereits S. 361 bemerkt haben, in zwei Theile; ein Theil, nämlich Apv (auf S. 361 mit φ bezeichnet), dient dazu, die äussere Arbeit pv zu verrichten, der andere Theil ϱ ist es, welcher zur Ueberwindung der Cohäsion der Wassertheilchen, also zur Verrichtung einer inneren Arbeit verwendet wird. Es ist also

$$r = \varrho + A p v.$$

Unmittelbar ist weder ϱ, noch Apv, noch das Verhältniss dieser beiden Grössen gegeben; um diese Grössen zu bestimmen, müssen wir zunächst auf irgend eine Weise ϱ zu eliminiren suchen, indem wir uns mit dem Wasserdampf irgend eine Operation ausgeführt denken, bei welcher eine bestimmte äussere Arbeit verrichtet wird, während die am Ende der Operation geleistete innere Arbeit gleich Null ist. Damit dies sicher der Fall ist, muss sich der Dampf am Ende wiederum in demselben Zustande befinden wie am Anfange, d. h. wir müssen einen Kreisprocess durchmachen.

Denken wir uns das Volumen w der Gewichtseinheit Wasser von t^0 durch die Abscisse OA, Fig. 247, den Druck p aber, welcher darauf lastet, durch die Ordinate Aa dargestellt. Dem Wasser führe man jetzt Wärme in der Weise zu, dass der sich bildende Dampf die constante Temperatur t behält. In Folge dessen bleibt auch der Druck p constant. — Die Wärmezuführung werde nun so lange fortgesetzt, bis alles Wasser in Dampf verwandelt ist. Das Volumen w ist nun in $OB = v$

Fig. 247.



1. Temperatur (Cels.) t	2. Absolute Temperatur $T = a + t$ $a = 273$	3. Druck auf 1 Quadratmeter in Kilogrammen p	4. Differenz des Drucks für 1° C. φ	5. Gesammtwärme nach Régnault λ	6. Verdampfungswärme nach Clausius r
0	273	62·5	—	606·5	607·00
5	278	88·8	6·4	608·02	603·46
10	283	124·6	8·5	609·55	599·92
15	288	172·7	11·2	611·07	596·38
20	293	236·5	14·7	612·60	592·84
25	298	320·2	17·5	614·12	589·30
30	303	428·9	24·8	615·65	585·76
35	308	568·7	31·7	617·17	582·22
40	313	746·5	40·2	618·70	578·68
45	318	970·6	50·4	620·22	575·14
50	323	1250·5	62·6	621·75	571·60
55	328	1597·2	78·2	623·27	568·06
60	333	2032·3	94·4	624·80	564·52
65	338	2541·7	113·7	626·32	560·98
70	343	3169·2	138·1	627·85	557·44
75	348	3922·7	165·2	629·37	553·90
80	353	4821·7	196·3	630·90	550·36
85	358	5887·7	232·2	632·42	546·82
90	363	7144·0	272·9	633·95	543·28
95	368	6816·8	318·9	635·47	539·74
100	373	10333·0	370·7	637·00	536·20
105	378	12323·6	428·8	638·52	532·66
110	383	14621·0	493·5	640·05	529·12
115	388	17259·0	565·4	641·57	525·58
120	393	20275·5	645·1	643·10	522·04
125	398	23709·8	732·8	644·62	518·50
130	403	27603·7	829·1	646·15	514·96
135	408	32001·3	934·5	647·67	511·42
140	413	36949·0	1049·4	649·20	507·88
145	418	42495·0	1174·1	650·72	504·34
150	423	48690·4	1309·3	652·25	500·80
155	428	55588·1	1455·3	653·77	497·26
160	433	63243·4	1612·5	655·30	493·72
165	438	71712·7	1781·1	656·82	490·18
170	443	80054·7	1961·7	658·35	486·64
175	448	91330·2	2154·6	659·87	483·10
180	453	102601·0	2360·0	661·40	479·56
185	458	114930·0	2578·2	662·92	476·02
190	463	128383·0	2809·4	664·45	472·48
195	468	143025·0	3054·0	665·97	468·94
200	473	158923·0	—	667·50	465·40

7. Volumen, um welches sich 1 kg Wasser bei seiner Verwandlung in gesättigten Dampf ausdehnt u	8. Volumen von 1 kg gesättigten Wasserdampfes in Cubikmetern $v = u + 0{\cdot}001$	9. Dichtigkeit des Dampfes (Gewicht von 1 l Dampf in Kilogrammen) γ	10. Wärmemenge, welche bei der Dampfbildung in Wärme verwandelt wird Apu	11. Gesammte im Dampf enthaltene Wärme $J = \lambda - Apu$	12. Innere latente Dampfwärme $\varrho = r - Apu$
207·364	207·365	0·0000048	30·59	576·24	576·74
148·311	148·312	67	31·14	576·50	571·94
107·786	107·787	93	31·68	577·65	568·02
79·116	79·117	126	32·22	578·77	564·08
58·703	58·704	170	32·74	579·69	559 93
44·027	44·028	0·0000227	33·25	580·90	556·08
33·369	33·370	300	33·76	581·99	552·10
25·541	25·542	391	34·26	583·06	548·11
19·735	19·736	507	34·75	584·11	544·09
15·389	15·390	650	35·23	585·16	540·08
12·105	12·106	0·0000826	35·71	586·22	536·07
9·6031	9·6041	1041	36·18	587·26	532·05
7·6778	7·6788	1302	36·64	588·30	528·02
6·1866	6·1876	1616	37·09	589·34	524·00
5·0219	5·0229	1991	37·54	590·39	519·98
4·1049	4·1059	0·0002435	37·98	591·44	515·97
3·3778	3·3788	2960	38·41	592·50	511·96
2·7971	2·7981	3574	38·84	593·56	507·96
2·3303	2·3313	4289	39·26	594·64	503·97
1·9526	1·9536	5119	39·68	595·74	500·01
1·6449	1·6459	0·0006075	40·09	596·83	496·03
1·3932	1·3942	7172	40·50	597·91	492·05
1·1858	1·1868	8426	40·90	599·03	488·10
1·0143	1·0153	9849	41·29	600·14	484·15
0·8710	0·8720	11468	41·68	601·26	480·20
0·7522	0·7532	0·0013277	42·06	602·39	476·27
0·6519	0·6529	15316	42·45	603·53	472·34
0·5673	0·7583	17596	42·82	604·68	467·43
0·4956	0·4966	20137	43·19	605·84	464·52
0·4346	0·4356	22957	43·56	607·00	460·62
0·3824	0·3834	0·0026082	43·92	608·16	456·71
0·3377	0·3387	29525	44·28	609·35	452·84
0·2992	0·3002	33311	44·63	610·53	448·95
0·2659	0·2669	37467	44·98	611·71	445·07
0·2371	0·2381	42000	45·33	612·92	441·21
0·2120	0·2130	0·0046949	45·67	614·34	437·35
0·1901	0·1911	52328	46·01	615·34	433.50
0·1710	0·1720	58140	46·34	616·54	429·64
0·1541	0·1551	64740	46·68	617·79	425·82
0·1393	0·1403	71276	47·00	619·01	421·98
0·1262	0·1272	0·0078616	47·32	620·26	418·16

übergegangen, es ist also um $AB = v$ gewachsen, und da unterdessen der Druck p ungeändert geblieben ist, so ist die dabei verrichtete und durch das Rechteck $AabB$ dargestellte äussere Arbeit gleich pv. Die während dieser Dampfbildung zugeführte Wärmemenge ist r.

Diesem Dampfe gestattet man nun, ohne dass ihm Wärme zu- oder abgeführt wird, eine weitere kleine Ausdehnung von OB auf OC, bis die Temperatur um 1^0 und die entsprechende Spannung um φ gesunken ist. (Dieses φ ist nicht mit dem S. 361 gebrauchten zu verwechseln.) Die dabei verrichtete Arbeit d ist durch das Viereck $BCcb$ repräsentirt und die entsprechende aus dem Dampf austretende Wärme wollen wir mit q_1 bezeichnen.

Wie gross die Spannungsabnahme φ ist, wenn der Dampf, welcher für irgend eine der in der ersten Columne der Tabelle auf Seite 478 aufgeführten Temperaturen gesättigt ist, um 1^0 erkaltet wird, findet man in der vierten Columne dieser Tabelle. Die unter φ stehenden Zahlen wurden durch folgendes Interpolationsverfahren gefunden:

Zieht man irgend einen der in der dritten Columne enthaltenen Werthe von p von dem folgenden ab, so erfährt man, wie viel die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei einer Temperaturerhöhung von 5^0 wächst. Wie viel sie aber bei einer Temperaturerniedrigung von 5^0 abnimmt, erfährt man, wenn man von demselben Werthe von p den vorhergehenden abzieht. Nimmt man nun aus diesen beiden Differenzen das Mittel und von diesem Mittel den fünften Theil, so erfährt man (ohne merklichen Fehler), um wie viel sich die Spannkraft des Wasserdampfes bei einer Temperaturerhöhung oder Erniedrigung von 1^0 ändert.

So ist z. B. für 150^0 C. die erste Differenz 6897·7, die zweite Differenz ist 6195·4; das Mittel beider ist 6546·5 und der fünfte Theil davon 1309·3, die Zahl, die unter φ in der Horizontalreihe von 150^0 C. steht.

Der Dampf, welcher jetzt die Temperatur $t - 1$ und die Spannkraft $p' = p - \varphi$ hat, werde nun um das Volumen u (um CD, Fig. 247) zusammengedrückt, während ihm in der Weise fortwährend Wärme entzogen wird, dass die Temperatur stets $t - 1$ und die Spannkraft ungeändert $p - \varphi$ bleibt.

Die während dieser Zusammendrückung frei werdende und dem Dampf zu entziehende Wärmemenge r' besteht aus zwei Theilen, nämlich aus der Wärmemenge $Ap'u$, welche der zum Zusammendrücken aufgewendeten durch das Rechteck $CDdc$ dargestellten Arbeit $p'u$ entspricht, und der Wärmemenge ϱ', welche durch die Condensation einer entsprechenden Menge Wasserdampfes frei wird.

Die Zusammendrückung werde nun endlich noch von OD bis OA fortgesetzt, ohne dass Wärme zu- oder abgeführt wird; dabei steigt die Temperatur auf t^0, der Druck auf p und der Dampf wird vollständig wieder auf seinen ursprünglichen Zustand (Wasser von t^0) zurückgeführt. Bei diesem letzten Theil der Operation wird die durch das Viereck

$DdaA$ repräsentirte Arbeit d aufgewendet und dadurch dem Versuchskörper eine Wärmemenge $q_2 = q_1$ zugeführt, welche er durch die Ausdehnung von OB bis OC verloren hatte.

Nachdem also das Wasser vollständig auf seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt worden ist, wurde während der besprochenen Operationen durch Aufwendung der Wärmemengen r und q_1 die Arbeit $pu + d$ geleistet, und nachher durch Aufwendung der Arbeit $p'u + d$ die Wärmemenge $r' + q_1$ gewonnen. Die Summe der gewonnenen Arbeit ist also

$$pu + d - p'u - d = \varphi u,$$

eine Arbeit, welche durch das schraffirte Parallelogramm $abcd$, Fig. 247, repräsentirt wird. Die zur Hervorbringung dieser Arbeit verbrauchte Wärme ist aber

$$r + q_1 - r' - q_1 = r - r'.$$

Die zur Leistung der Arbeit φu erforderliche Wärmemenge ist aber auch $A\varphi u$, wir haben aber die Gleichung

$$A\varphi u = r - r'.$$

In dieser Gleichung sind nun die Werthe von A, φ und r bereits bekannt, es fehlt nur noch r', um endlich u bestimmen zu können.

Da eine vollkommen strenge Lösung dieser Aufgabe ohne höhere Rechnung nicht wohl möglich ist, so müssen wir uns hier mit einem elementaren Näherungsverfahren begnügen.

Die Wärmequantitäten Apu und $Ap'u$ stehen offenbar im Verhältniss der Spannkräfte p und p' und diesen können wir, da es sich nur um geringere Temperaturdifferenzen handelt, auch die Dichtigkeit des Wasserdampfes bei t^0 und bei $(t - 1)^0$ proportional setzen. Diesen Dichtigkeiten proportional sind aber auch die Wassermengen, welche bei der Temperatur t während der Ausdehnung um das Volumen u verdampft und bei der Temperatur $(t - 1)^0$ während der Compression um das Volumen u condensirt wurden. Demnach haben wir aber auch

$$\varrho : \varrho' = p : p'$$

und

$$\varrho + Apu : \varrho' + Ap'u = p : p'$$

oder

$$r : r' = p : p'.$$

Da aber innerhalb so enger Temperaturgränzen der gesättigte Wasserdampf als dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgend angenommen werden kann, so ist

$$p : p' = 1 + \alpha t : 1 + \alpha(t - 1)$$

oder nach Einführung der absoluten Temperaturen

$$p : p' = T : T - 1,$$

mithin auch

$$r : r' = T : T - 1,$$

daraus folgt dann:

$$r - r' : r = 1 : T,$$

$$r - r' = \frac{r}{T},$$

setzt man diesen Werth oben unter, so kommt:

$$A \varphi u = \frac{r}{T}$$

und

$$u = \frac{r}{A T \varphi}$$

oder

$$u = \frac{424 . r}{T . \varphi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{II)}$$

wenn man für $\frac{1}{A}$ seinen Zahlenwerth 424 setzt. Nach dieser Gleichung lässt sich also für jede beliebige Temperatur der zugehörige Werth von u berechnen, da r, T und φ bekannte Grössen sind. So ergiebt sich z. B. für $t = 120^0$

$$u = \frac{424 . 522{\cdot}04}{393 . 645{\cdot}1} = 0{\cdot}8731$$

und für $t = 150^0$

$$u = \frac{424 . 500{\cdot}8}{423 . 1309{\cdot}3} = 0{\cdot}3834.$$

Unsere Tabelle auf Seite 478 und 479 enthält in der siebenten Columne den Werth von u für die in der ersten Verticalreihe angegebenen Temperaturen.

Zu diesen Werthen von u hat man nur noch 0·001 (das in Cubikmetern ausgedrückte Volumen von 1 kg Wasser) zu addiren, um das Volumen v zu erhalten, welches 1 kg gesättigten Wasserdampfes von der entsprechenden Temperatur einnimmt. Die Zahlenwerthe von v sind in der achten Columne unserer Tabelle aufgeführt. Wir ersehen z. B. aus derselben, dass 1 kg gesättigten Wasserdampfes von 100⁰, von 130⁰, von 160⁰ etc. das Volumen von 1·6459, von 0·6529, von 0·3002 etc. cbm einnimmt.

Wenn die gesättigten Wasserdämpfe dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgten, so müsste das Product

$$\frac{p v}{1 + \alpha t}$$

eine constante Grösse sein.

Nun aber ist dieses Product

46376 für $t = 100^0$
37832 „ $t = 130^0$
32374 „ $t = 160^0$;

für wachsende Temperaturen wird es also immer kleiner. Aus der Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf gesättigte Wasserdämpfe ergiebt sich also, wie Clausius zuerst dargethan hat, dass dieselben dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze nicht folgen, dass vielmehr die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bei wachsender Temperatur weniger rasch zunimmt als die Dichtigkeit desselben.

Da der Quotient $\frac{1}{v}$ das Gewicht von 1 cbm gesättigten Dampfes angiebt, so ist $\frac{1}{1000\,v}$ das Gewicht von 1 cbdm, also auch das specifische Gewicht oder die Dichtigkeit desselben. Die Zahlenwerthe der Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes sind unter γ in der neunten Columne unserer Tabelle angegeben.

Wenn man die Volumvergrösserung u, welche bei der Verwandlung von 1 kg Wasser von t^0 in gesättigten Dampf von t^0 erfolgt, mit dem entsprechenden Druck p multiplicirt, so erhält man die äussere Arbeit, welche bei dieser Operation geleistet wurde; die zur Leistung dieser Arbeit consumirte Wärmemenge ist aber

$$A p u.$$

Die Zahlenwerthe von Apu, welche in der zehnten Columne unserer Tabelle stehen, sind übrigens nicht auf die eben besprochene Weise, sondern nach der von Zeuner aufgestellten empirischen Gleichung

$$Apu = 30{\cdot}456 \,.\, logn \cdot \frac{T}{100}$$

berechnet, deren Resultate mit den nach der obigen Theorie berechneten so nahe zusammentreffen, dass man wohl diese Gleichung als den wahren Ausdruck der Beziehungen zwischen p, u und t annehmen kann. Auch die in der siebenten Columne angeführten Werthe von u sind nicht die auf dem oben angegebenen Wege berechneten, sondern die sehr nahe gleichen, welche durch Division der in Columne 10 angeführten Werthe von Apu durch die entsprechenden Werthe von Ap erhalten werden.

Betrachten wir noch einmal kurz die Bedeutung der in der Tabelle auf Seite 478 und 479 aufgeführten Grössen.

λ ist, wie bereits angeführt wurde, die gesammte Wärmemenge, welche man gebraucht, um 1 kg Wasser von 0^0 zunächst auf t^0 zu erwärmen und alsdann das Wasser von t^0 unter dem entsprechenden Druck p in gesättigten Dampf von t^0 zu verwandeln.

Ein Theil dieser Wärmemenge λ, nämlich Apu, wird aber zu äusserer Arbeit verwendet, er ist also in dem gesättigten Dampf von t^0 nicht mehr enthalten, die gesammte in dem Dampf noch ent-

haltene Wärmemenge ist also nur noch (ausser der bereits im Wasser von 0^0 enthaltenen)

$$J = \lambda - A p u.$$

Die Zahlenwerthe von J sind in der elften Columne unserer Tabelle enthalten.

Um Wasser von t^0 in gesättigten Dampf von t^0 zu verwandeln, ist die Wärmemenge r nöthig, deren Zahlenwerthe in der sechsten Verticalreihe unserer Tabelle aufgeführt sind. Diese Grösse r ist es, welche man gewöhnlich als latente Wärme des Dampfes bezeichnet, was übrigens unrichtig ist, wenn man mit diesem Ausdruck die Wärmemenge bezeichnen will, welche zur Aufhebung der Cohäsion der Wassertheilchen, also zu innerer Arbeit, verwendet wird, denn ein Theil der Wärmemenge r, nämlich $A p u$, wird für äussere Arbeit consumirt. Nur der Rest

$$\varrho = r - A p u$$

kann als innere latente Dampfwärme bezeichnet werden, während die Grösse r, wie mehrfach erwähnt, als Verdampfungswärme bezeichnet wird.

105 **Verhalten des gesättigten Wasserdampfes bei der Ausdehnung.** Die bis jetzt erhaltenen Resultate setzen uns nun auch in den Stand, uns eine richtige Vorstellung über das Verhalten der Wasserdämpfe während ihrer Ausdehnung zu bilden. Da wir aber die zur allgemeinen Lösung dieser Frage nöthigen Gleichungen hier nicht entwickeln können, so müssen wir uns mit der Betrachtung specieller Fälle begnügen.

Unter dem Kolben eines Dampfcylinders befinde sich gerade 1 kg gesättigten Wasserdampfes von 160^0 C., so ist nach unserer Tabelle für diesen Dampf

$$v = 0{\cdot}3002 \text{ cbm}$$
$$p = 63243{\cdot}4 \text{ kg}$$
$$J = 610{\cdot}53 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Dieser Dampf soll sich nun langsam ausdehnen und zwar soll der vom Dampfe am Kolben zu überwindende Druck in jedem Momente der entsprechenden Dampfspannung gleich sein. Während dieser Ausdehnung sinkt Temperatur und Spannkraft des Dampfes.

Der Dampf soll sich jetzt ausdehnen, bis seine Temperatur um 5^0, in unserm Falle also von 160^0 auf 155^0 gefallen ist. Untersuchen wir nun, wie viel Wärme dem sich expandirenden Dampfe zugeführt werden muss, wenn während der fraglichen Expansion keine Condensation stattfindet, die Dampfmenge also völlig ungeändert bleiben soll. Nach unserer Tabelle ist für 155^0

$$v' = 0{\cdot}3387 \text{ cbm}$$
$$p' = 55588{\cdot}1 \text{ kg}$$
$$J' = 609{\cdot}35 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Das Volumen des Dampfes hat also zugenommen um

$$V = v' - v = 0{\cdot}0385 \text{ cbm}.$$

Die Arbeit, welche während dieser Expansion geleistet wird, können wir wenigstens annähernd

$$L = V . \frac{p + p'}{2},$$

in unserem speciellen Falle also

$$L = 0{\cdot}0385 . 59415{\cdot}7 = 2287{\cdot}5 \text{ mkg}$$

setzen, die zu dieser Arbeit erforderliche Wärmemenge aber ist

$$AL = \frac{L}{424} = \frac{2287{\cdot}5}{424} = 5{\cdot}39 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Beim Beginn der Expansion war die gesammte im Dampf enthaltene Wärme $J = 610{\cdot}53$; am Ende der Expansion war sie noch $J = 609{\cdot}35$. Während der Expansion sind also

$$J - J' = 1{\cdot}18 \text{ Wärmeeinheiten}$$

aus dem Dampfe ausgetreten. Diese Wärmemenge genügt aber nicht, um die Arbeit von 2287·5 mkg auszuführen, es müssten also noch

$$5{\cdot}39 - 1{\cdot}18 = 4{\cdot}21 \text{ Wärmeeinheiten}$$

von aussen zugeführt werden, wenn sich der Dampf in der oben angedeuteten Weise expandiren sollte, ohne dass die Dampfmenge abnimmt.

Wiederholen wir dieselbe Schlussweise für die Anfangstemperatur 120° (statt 160° des eben betrachteten Falles), so ergiebt sich

$$V = v' - v = 0{\cdot}1433$$

$$\frac{p + p'}{2} = 18767{\cdot}2$$

$$L = 2689{\cdot}3$$

$$AL = 6{\cdot}34 \text{ Wärmeeinheiten}$$

$$J - J' = 1{\cdot}12 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

In dem letzteren Falle bedarf es also einer Wärmezuführung von

$$6{\cdot}34 - 1{\cdot}12 = 5{\cdot}22 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Wenn die eben berechneten Zahlenwerthe auch keinen Anspruch auf volle Genauigkeit machen, so genügen sie doch, um darzuthun, dass eine namhafte Wärmezuführung nöthig ist, wenn der Dampf sich in der angegebenen Weise expandiren soll, ohne dass eine theilweise Condensation stattfindet. Findet eine solche Wärmezufuhr nicht statt, so ist klar, dass in Folge der Expansion eine theilweise Condensation von Wasserdampf erfolgen muss. Der letzte Theil des von Pambour ausgesprochenen Satzes:

> „Der Dampf bleibe, während er sich ohne Wärmezuführung ausdehnt, gesättigt und es schlage sich dabei kein Dampf nieder,“

ist also unzulässig, vielmehr ist dieser Satz dahin abzuändern:

„Während sich der Dampf ohne Wärmezuführung ausdehnt, bleibt er zwar gesättigt, es wird dabei aber eine entsprechende Menge Dampf niedergeschlagen.“

Am Ende der Expansion ist also die Dampfmenge geringer als im Anfang derselben.

Durch die Condensation von Wasserdampf muss die Wärme geliefert werden, welche zur Leistung der Expansionsarbeit noch fehlt.

Diese wichtige Entdeckung über das Verhalten des Dampfes während der Expansion wurde fast gleichzeitig von Clausius und Rankine gemacht.

Dass die Expansion des Dampfes von einer partiellen Condensation begleitet ist, lässt sich auch experimentell nachweisen. In einen Glasballon, Fig. 248, welcher mit Draht umflochten und mit einer Messingfassung versehen ist, die einen durch einen Hahn absperrbaren Canal enthält, bringe man etwas Wasser, so dass die Glaswand innen durch einige Wassertropfen befeuchtet wird. Alsdann wird der Ballon auf eine Compressionspumpe aufgeschraubt und so viel Luft eingepumpt, dass die Spannkraft im Innern des Ballons ungefähr 3 Atmosphären beträgt. Wird nun der Hahn geschlossen und der abgeschraubte Ballon an einen warmen Ort, etwa in die Nähe des Ofens oder an eine von der Sonne beschienene Stelle gelegt, so werden die Wasserdämpfe im Innern nach einiger Zeit die der Temperatur entsprechende Spannkraft erlangt haben und dabei vollkommen durchsichtig erscheinen. Oeffnet man nun den Hahn, so wird Luft und Wasserdampf rasch dem Ballon entströmen, und ein dichter Nebel den Ballon erfüllen.

Fig. 248.



In etwas veränderter Form lässt sich der Versuch auch so anstellen: Nachdem man die Wände einer Luftpumpenglocke innen mit etwas Wasser bespritzt hat, setze man sie auf den Teller der Luftpumpe und lase sie einige Zeit in einem etwas warmen Zimmer stehen. Sobald man nun rasch zu evacuiren beginnt, bilden sich weisse Nebel in der Glocke.

Hirn hat einen entsprechenden Versuch in grossem Maassstabe angestellt: ein gerader kupferner Cylinder von 2 m Länge und 15 cm Durchmesser war an beiden Enden durch ebene Platten geschlossen, die in der Mitte mit einer 2 cm weiten, durch eine eingekittete Glasplatte

geschlossene Oeffnung versehen waren. Dieser kupferne Cylinder wurde nun einerseits mit einem Dampfkessel in Verbindung gesetzt, während er anderseits ein Ausströmungsrohr trägt, welches mit einem weiten Hahn versehen ist. In diesen kupfernen Cylinder liess Hirn Dampf von hoher Spannung eintreten, während der Ausströmungshahn nur wenig geöffnet war, damit alle Luft ausströmen konnte. Der hochgespannte (z. B. fünf Atmosphären) Dampf, welcher auf diese Weise den Cylinder füllt, ist nun vollkommen durchsichtig, so dass man durch die erwähnten Glasplatten hindurch alle Gegenstände deutlich sieht. Wenn man aber nun den Dampfzufluss vom Kessel her vollständig absperrt, den Ausströmungshahn aber rasch vollständig öffnet, so dass sich der Dampf rasch bis auf 1 Atmosphäre Spannkraft expandirt, so bilden sich im Cylinder so dichte Nebel, dass sein Inhalt vollkommen undurchsichtig erscheint.

Die Dampfmaschine. Die Arbeitsleistung des Dampfes bei seiner Ausdehnung wird bei einer der segensreichsten Erfindungen, die je gemacht wurde, ausgenutzt. Diese Erfindung ist die Dampfmaschine. Wir können hier über diesen Gegenstand nicht annähernd Erschöpfendes, sondern nur soviel mittheilen, als zum Verständniss derselben vom physikalischen Standpunkte aus unbedingt nöthig ist. 106

Schon seit 1788 wandte man in England die Dampfkraft zur Förderung der Grubenwasser in Bergwerken an; aber abgesehen davon, dass die dazu verwandten Maschinen Savary's und Newkomen's doch nur eine sehr beschränkte Anwendbarkeit hatten, war ihr Betrieb auch sehr kostspielig. Erst Watt gelang es, die Construction der Dampfmaschine so zu vervollkommnen, dass eine allgemeine Benutzung der Dampfkraft möglich wurde, und dadurch wurde Watt der Gründer einer neuen Aera für die Industrie. Der Bau der Dampfmaschine machte in kurzer Zeit ungeheure Fortschritte. Die Dampfmaschine ist in der That eine Mustermaschine geworden, an welcher die praktische Mechanik eine tüchtige Schule durchgemacht hat.

Zu den einfachsten Formen der Dampfmaschine gehört ohne Zweifel die Hochdruckmaschine, wie sie in Fig. 249 (a. f. S.) im Durchschnitt, und in Fig. 250 in vorderer Ansicht dargestellt ist. Durch das Rohr z gelangt der Dampf aus dem Dampfkessel zunächst in den Dampfraum K, von welchem aus zwei Canäle zum Cylinder A führen; der eine mündet am oberen Ende des Cylinders bei e, der andere am unteren Ende bei d. Durch den Vertheilungsschieber, den wir alsbald näher betrachten wollen, wird bewirkt, dass der Dampf abwechselnd unten und dann wieder oben in den Cylinder einströmt und den Kolben C abwechselnd auf und nieder treibt.

Die Kolbenstange bewegt sich luft- und dampfdicht durch eine Stopfbüchse, welche sich in der Mitte des oberen Cylinderdeckels befindet.

Fig. 249.

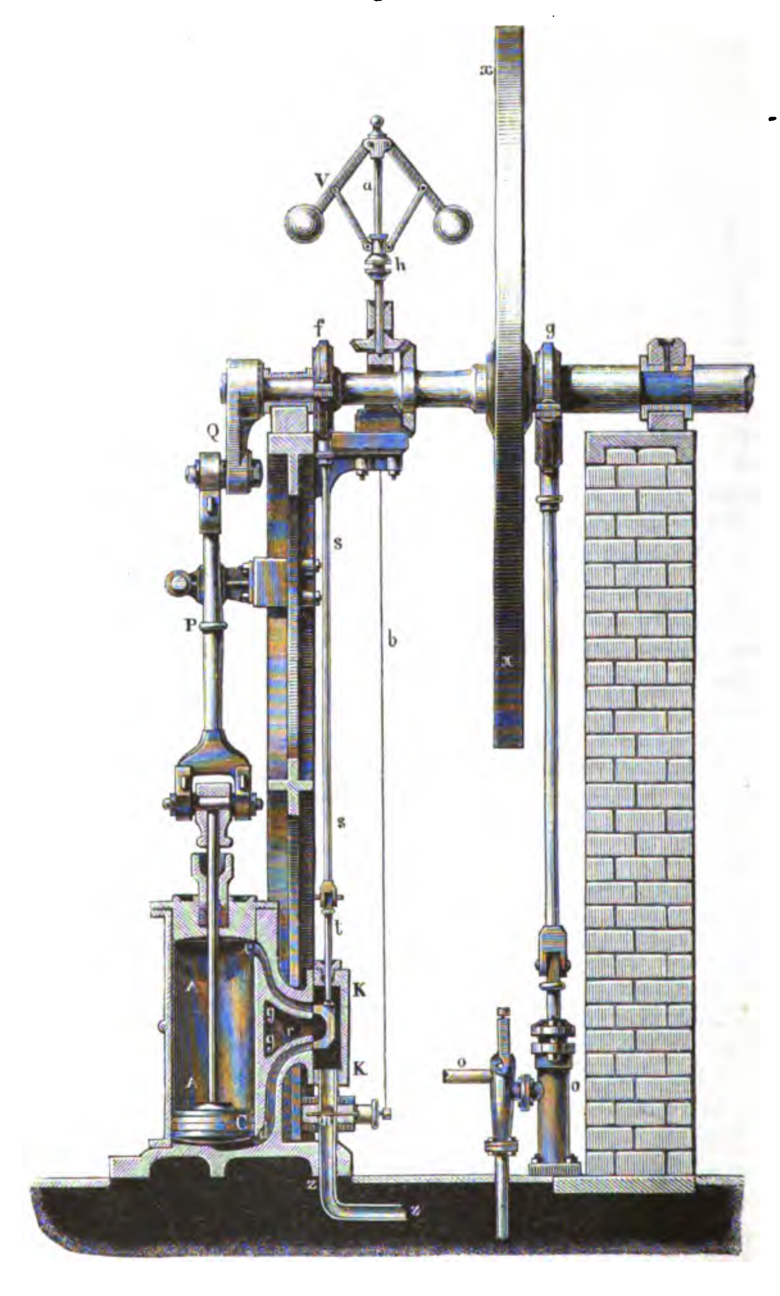
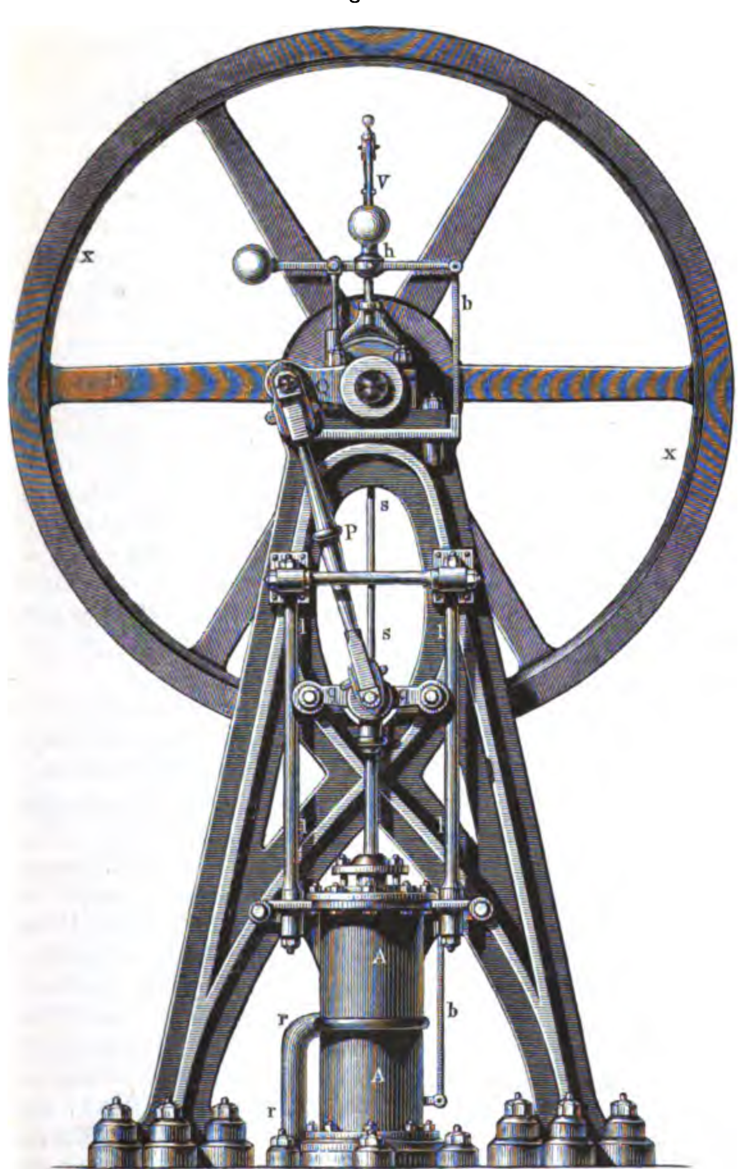


Fig. 250.



An der Kolbenstange ist zunächst die Pleuelstange (Treibstange) P befestigt, welche durch Vermittelung der Kurbel Q die alternirende Bewegung des Kolbens in eine gleichförmige Rotationsbewegung

verwandelt. Die Axe der Kurbel Q ist die Hauptaxe der Maschine, welche in Bewegung gesetzt werden soll; an dieser Axe ist auch das Schwungrad x befestigt, welches dazu dient, kleinere Ungleichheiten im Gange der Maschine auszugleichen.

Um den verticalen Gang der Kolbenstange zu sichern, ist am oberen Ende derselben ein Querstück q, Fig. 250, angebracht, welches durch die zu beiden Seiten stehenden eisernen Säulen l geführt wird.

Die Bewegung des Kolbens C ist begreiflicher Weise nicht gleichförmig, da derselbe am oberen und unteren Ende seiner Bahn momentan zur Ruhe kommt, um dann die Richtung seiner Bewegung umzukehren. Seine Geschwindigkeit ist am grössten, wenn er eben die Mitte des Cylinders passirt; sie nimmt um so mehr ab, je mehr er sich dem oberen oder unteren Ende des Cylinders nähert. Betrachten wir nun die Bewegung der Kurbel, so finden wir, dass bei gleichförmiger Umdrehungsgeschwindigkeit ihre Bewegung im verticalen Sinne dennoch sehr veränderlich ist. Der Kurbelarm steht wagerecht, wenn der Kolben C sich in der Mitte des Cylinders befindet, in diesem Momente hat die Bewegung der Kurbel eine verticale Richtung; wenn aber der Kolben C seine höchste oder tiefste Stellung hat, so bewegt sich die Kurbel in horizontaler Richtung. Der verticale Antheil der Kurbelbewegung ist der Bewegung des Kolbens ganz gleich; in dem Maasse, in welchem die Kurbelbewegung mehr horizontal wird, nimmt die Geschwindigkeit des Kolbens ab, ohne dass dadurch eine Verminderung in der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kurbel erfolgte.

Der Durchmesser der Kurbelbahn ist begreiflicherweise der Höhe des Cylinders, die Dicke des Kolbens abgerechnet, gleich; die Länge des Kurbelarmes ist demnach der halben Hubhöhe des Kolbens gleich.

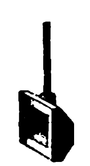
Das Schwungrad x dient dazu, die Bewegung der Maschine gleichförmig zu erhalten. Wenn auch der Druck des Dampfes auf den Kolben ganz unveränderlich wäre, so würde er doch nicht bei allen Stellungen der Kurbel gleichviel zu deren Umdrehung beitragen können. In der That kann man den Druck, welcher durch die Treibstange P auf die Kurbel wirkt, in zwei zu einander rechtwinklige Kräfte zerlegt denken, die eine, in der Richtung der Kurbel selbst als Druck auf die Axe wirkend, trägt nichts zur Umdrehung bei, welche ganz allein durch die andere, tangential zur Kurbelbahn wirkende Seitenkraft hervorgebracht wird. Die Grösse dieser beiden Kräfte ändert sich aber in jedem Momente. Wenn der Kurbelarm vertical steht, wirkt jeder Druck, welcher vom Kolben ausgeht, einzig und allein als Druck auf die Kurbelaxe. Wenn in dieser Stellung die Maschine stillstände, so würde der grösste Druck auf den Kolben sie nicht in Bewegung setzen können; dass also die Maschine, indem sie in diese Stellung kommt, nicht absolut stillstehen bleibt, rührt einzig und allein daher, dass die einzelnen Maschinentheile vermöge ihrer Trägheit ihre Bewegung fortsetzen, gerade so

wie ein Pendel, wenn es in der Ruhelage ankommt, doch vermöge seiner Trägheit die Bewegung fortsetzt.

Ueberhaupt wird der Lauf der Maschine eine Beschleunigung erfahren, während der Kolben sich in der Nähe der Mitte des Cylinders bewegt; dagegen tritt eine Verzögerung im Laufe der Maschine ein, wenn sich der Kolben nahe am oberen oder unteren Ende des Cylinders befindet; diese Ungleichförmigkeiten werden aber durch das Schwungrad um so mehr ausgeglichen, je grösser die Masse und der Halbmesser desselben ist.

Betrachten wir nun die Steuerung der Maschine, d. h. die Vorrichtung, durch welche bewirkt wird, dass der aus dem Kessel kommende Dampf, welcher bei diesen Maschinen eine Spannkraft von 4 bis 8 Atmosphären erreicht, abwechselnd unten und dann wieder oben in den Cylinder eintritt. In der dem Cylinder zugekehrten Wand des Dampfraumes K befinden sich drei Oeffnungen, von denen die eine mit dem oberen, die andere mit dem unteren Theile des Cylinders in Verbindung steht, während die mittlere zu einer Höhlung g, Fig. 249, führt, aus welcher der verbrauchte Dampf durch das Rohr r in die freie Luft gelangt. Vor diesen Oeffnungen bewegt sich nun der Vertheilungsschieber, dessen Einrichtung aus Fig. 251 näher zu ersehen ist. In der Stellung, wie sie Fig. 249 zeigt, sind beide Canäle durch den Schieber verschlossen, es strömt gar kein Dampf in den Cylinder, denn es ist ja dies der Moment, in welchem der Kolben gerade seine tiefste Stellung hat, in welchem die Maschine im sogenannten todten Punkte angelangt ist. In dem Maasse aber, als der Kolben steigt, wird auch der Schieber gehoben; er erreicht seine höchste Stellung, wenn der aufsteigende Kolben gerade die Mitte des Cylinders erreicht, also seine grösste Geschwindigkeit erlangt hat. In diesem Momente ist die untere Oeffnung ganz frei, Fig. 252, so dass der Dampf mit voller Kraft in den unteren Theil des Cylinders einströmen kann, während der verbrauchte Dampf aus dem oberen Theil des Cylinders durch den Canal e und die Höhlung des Schiebers nach g gelangt und von da durch r (in Fig. 252 und 253 (a. f. S.) steht a an der Stelle von r) entweicht.

Fig. 251.



Nähert sich der Kolben mit abnehmender Geschwindigkeit dem oberen Ende des Cylinders, so geht der Schieber allmälig wieder nieder, um alle Oeffnungen in dem Augenblicke zu schliessen, in welchem der Kolben das oberste Ende seiner Bahn erreicht. Während darauf der Kolben wieder niedergeht, fährt auch die niedergehende Bewegung des Schiebers noch fort, bis der Kolben wieder in der Mitte des Cylinders angekommen ist, wo dann die obere Oeffnung ganz frei ist, Fig. 253, und der Dampf aus der unteren Hälfte des Cylinders durch die Höhlung des Schiebers entweicht.

Die eben betrachtete Bewegung des Vertheilungsschiebers muss natürlich durch die Maschine selbst bewerkstelligt werden, und zwar

Fig. 252.

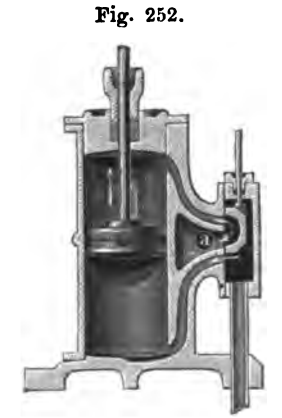
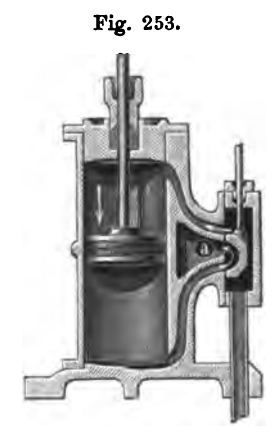


Fig. 253.



geschieht dies durch die excentrische Scheibe *f*, die wir in Fig. 249 von der Seite sehen. Die Figuren 254, 255 und 256 zeigen dieselbe von vorn gesehen in drei Hauptstellungen.

Die excentrische Scheibe ist eine kreisförmige Scheibe, die an der Hauptaxe der Maschine befestigt ist, deren Mittelpunkt aber nicht mit dem Mittelpunkt der Axe zusammenfällt, so dass bei jeder Umdrehung der Axe der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe einen kleinen Kreis zu beschreiben hat, dessen Durchmesser der Bahn gleich ist, welche der Schieber bei seiner auf- und niedergehenden Bewegung zurücklegt.

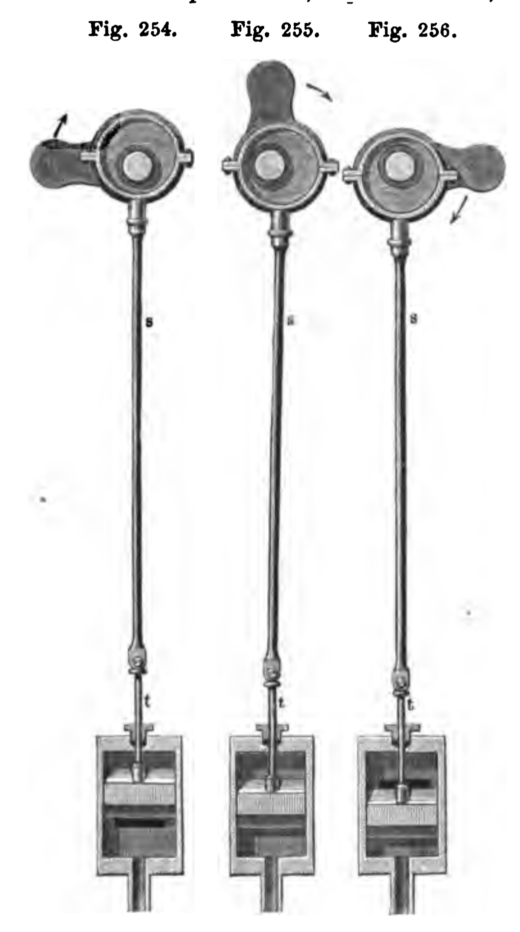
Um den Umfang dieser Scheibe ist ein Ring gelegt, an welchem die Stange *s* befestigt ist; an der Stange *s* hängt nun wieder mittelst eines Gelenkes die Schieberstange *t*, und so ist klar, dass der Schieber aufwärts gezogen wird, während der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe durch die Umdrehung der Axe aus seiner tiefsten in seine höchste Stellung gelangt, dass umgekehrt der Schieber niedergedrückt wird, während der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe auf der andern Hälfte seiner Bahn niedergeht.

Da der Dampf unten voll einströmen muss, wenn der Kolben in aufgehender Bewegung die Mitte des Cylinders passirt, so muss der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe seinen höchsten Stand einnehmen, wenn der Kurbelarm eben wagerecht steht, Fig. 254. Gelangt der Kurbelarm in seine höchste Stellung, so dass er vertical nach oben gerichtet ist, so steht jetzt der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe in gleicher Höhe mit dem Mittelpunkte der Axe, der Schieber befindet sich gerade in der Mitte seiner Bahn und verschliesst alle Oeffnungen, Fig. 255. Wenn der Kolben, nach unten gehend, die Mitte des Cylinders passirt, so steht die Kurbel wieder wagerecht und die excentrische Scheibe nimmt ihre

tiefste Stellung ein, damit der Dampf frei durch die obere Oeffnung einströmen könne, Fig. 256.

Um die Maschine im Gange zu halten, muss im Kessel fortwährend Wasser verdampft werden; es ist also klar, dass in gleichem Maasse dem Kessel wieder frisches Wasser zugeführt werden muss, wenn der Gang der Maschine keine Störungen erleiden soll. Dies geschieht nun durch die Druckpumpe *o*, Fig. 249, deren Kolben durch die excentrische Scheibe *g* bewegt wird. Die innere Einrichtung einer solchen Druckpumpe *o* haben wir bereits auf Seite 181 des ersten Bandes kennen gelernt.

Fig. 254. Fig. 255. Fig. 256.



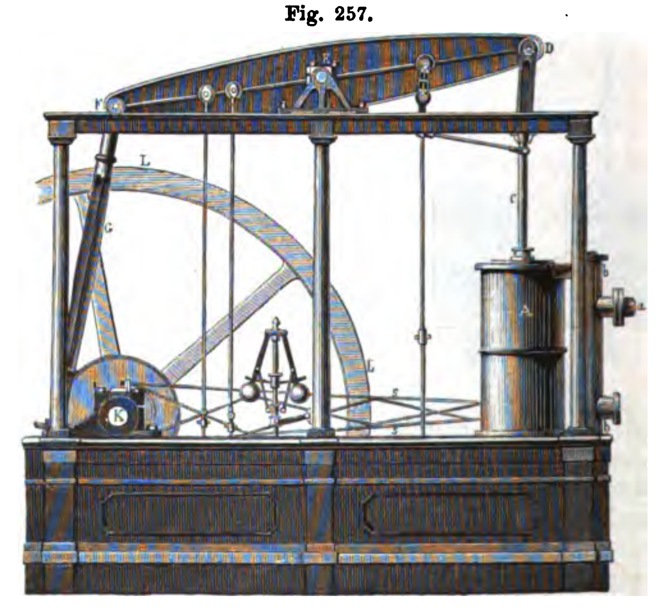
Wenn die zu verrichtende Arbeit, der zu überwindende Widerstand im Allgemeinen ab- oder zunimmt, so ist die Folge davon, dass der Gang der Maschine schneller oder langsamer wird. Momentane kurz dauernde Störungen der Art werden schon durch das Schwungrad ausgeglichen; eine allgemeine Verminderung des Widerstandes und der Last aber würde bei unverändertem Zuflusse des Dampfes eine immer zunehmende Beschleunigung des Ganges der Maschine zur Folge haben. Damit nun die Geschwindigkeit nicht über eine gewisse Gränze wachsen kann, muss im Dampfzuflussrohre eine Klappe, Drosselventil, angebracht sein, durch deren Drehung dem Dampfe der Weg mehr oder weniger versperrt wird, je nachdem sie mehr und mehr aus der verticalen Lage (der vollkommenen Oeffnung) in die horizontale (den vollkommenen Verschluss) übergeht. Die Drehung dieser Klappe muss aber durch die Maschine selbst besorgt werden, und dies geschieht durch eine Vorrichtung, welche den Namen Regulator führt.

Die Bewegung der Hauptaxe wird durch Winkelräder auf eine verticale Axe *a*, Fig. 249, übertragen, welche das konische Pendel *V* trägt; es besteht dies aus zwei schweren Kugeln, die an das obere Ende der Stange *a* so angehängt sind, dass sie vermöge ihrer Centrifugalkraft auseinanderfahren, wenn die Axe *a* rasch umgedreht wird; sobald dies aber geschieht, wird die Hülse *h* gehoben und dadurch die Stange *b* in die Höhe gezogen (in Fig. 249 ist dieselbe nur durch eine Linie angedeutet), dadurch aber wird das Drosselventil *n* um seine Axe gedreht und also der Zufluss des Dampfes um so mehr gehemmt, je rascher die Maschine läuft.

107 **Niederdruckmaschinen.** Bei den eben besprochenen Maschinen ist eine Seite des Cylinders mit der atmosphärischen Luft in Verbindung, so dass auf dieser Seite des Kolbens der Druck derAtmosphäre lastet, während auf der andern Seite der Druck des Dampfes wirkt; es ist klar, dass hier der Dampfdruck ein bedeutender sein muss, da ja ein Theil desselben noch zur Ueberwindung des Luftdrucks verwandt wird und nur der Rest der Bewegung zu gut kommt. Solche Maschinen heissen Hochdruckmaschinen, weil in ihnen Dampf von hoher Spannung in Anwendung kommt.

Soll nun aber die Maschine schon durch Dampf von geringer Spannkraft (von niederem Druck) getrieben werden, so darf man auf der an-

Fig. 257.



deren Seite des Kolbens nicht die atmosphärische Luft drücken lassen, sondern man muss einen verdünnten Raum erzeugen, was dadurch

geschieht, dass man die verbrauchten Dämpfe nicht in die freie Luft ausströmen lässt, sondern dass man sie zu einem Behälter hinleitet, in welchem sie durch Einspritzen von kaltem Wasser verdichtet werden. Dieser Verdichtungsraum heisst der Condensator, und Dampfmaschinen,

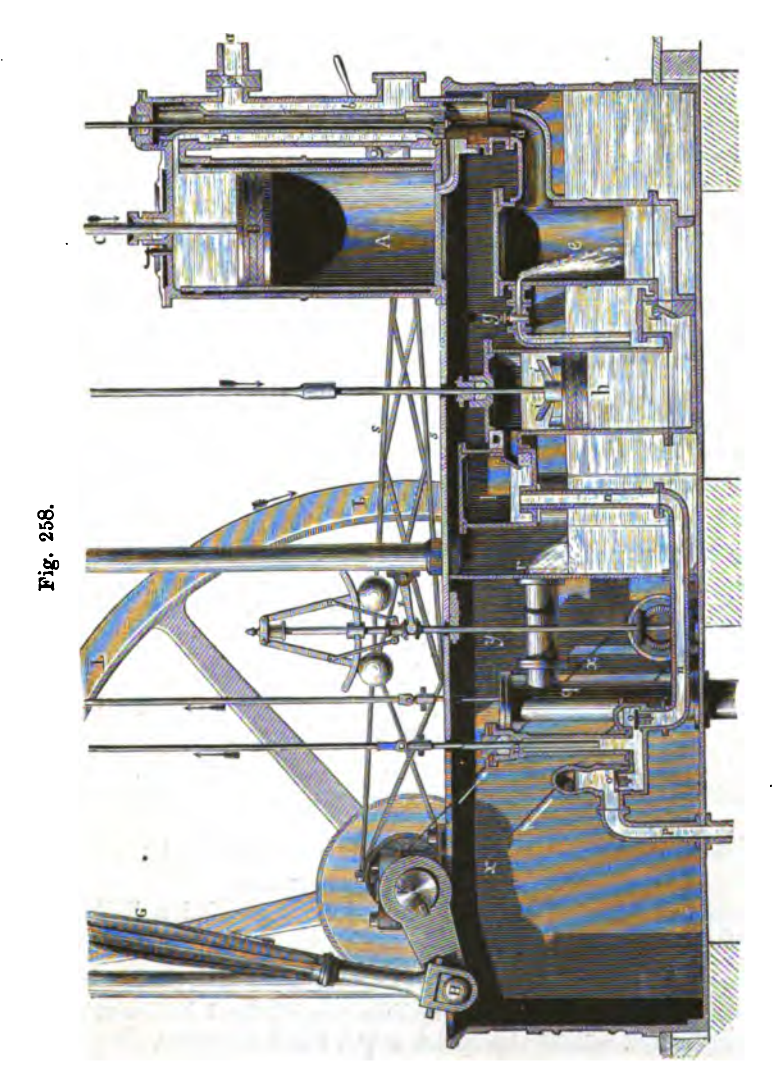


Fig. 258.

welche, mit einem Condensator versehen, durch Dämpfe von geringer Spannkraft getrieben werden können, heissen Niederdruckmaschinen.

Watt's Maschinen waren Niederdruckmaschinen. Fig. 257 stellt eine Totalansicht, Fig. 258 stellt den Durchschnitt des unteren Theils

der Maschine dar. Der Vertheilungsschieber hat hier eine etwas andere Einrichtung als der früher betrachtete. Der verbrauchte Dampf strömt durch den Canal *d*, Fig. 258, nach dem Condensator *e*, in welchem die Verdichtung der Dämpfe durch fortwährend eingespritztes Wasser bewirkt wird. Das durch Einspritzen und durch Verdichtung der Dämpfe im Condensator sich sammelnde Wasser wird durch eine besondere Pumpe *h* fortgeschafft, welche die Condensatorpumpe oder auch die Luftpumpe heisst, weil sie ausser dem Wasser auch die Luft fortschafft, welche sich im Kessel beim Kochen des Wassers entbindet und mit den Dämpfen durch die Maschine geht.

Bei der Watt'schen Maschine wird die Bewegung der Kolbenstange zunächst auf einen zweiarmigen Hebel, den Balancier *DF*, Fig. 257, übertragen, an dessen anderem Ende die Pleuelstange *G* befestigt ist, welche die Umdrehung der Kurbel bewirkt.

Auch hier geschieht die Führung des Schiebers durch eine excentrische Scheibe, und der Regulator dieser Maschine wirkt ganz in ähnlicher Weise, wie bei der Hochdruckmaschine.

Die Niederdruckmaschine wird nur dort angewendet, wo kaltes Wasser in grosser Menge zugeführt werden kann, also insbesondere bei stehenden und bei Dampfschiffsmaschinen; dagegen werden auf den Locomotiven nur Hochdruckmaschinen benutzt.

108 **Berechnung des Effects der Dampfmaschinen.** Es bezeichne

p die in Atmosphären ausgedrückte Spannkraft des Dampfes im Cylinder, von welcher wir annehmen wollen, dass sie der Spannkraft des Dampfes im Kessel gleich sei,

Q den Querschnitt des Kolbens in Quadratdecimetern,

L die Länge des Kolbenhubes in Decimetern, so ist

der wirksame Druck des Dampfes im Cylinder gegen 1 Quadratdecimeter

$$103{\cdot}3\, p \text{ Kilogramm,}$$

der wirksame Druck gegen den ganzen Kolben

$$103{\cdot}3\, p\, Q \text{ Kilogramm,}$$

die Arbeit, welche bei einem Kolbenhube entwickelt wird .

$$10{\cdot}33\, P\,.\,Q\,.\,L \text{ Meterkilogramm.}$$

Demnach ergiebt sich für die Arbeit E, welche bei n Kolbenhuben entwickelt wird,

$$E = 10{\cdot}33\, p\,.\,n\,.\,Q L \text{ Meterkilogramm} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Das vom Kolben beschriebene Volumen ist für 1 Kolbenhub gleich QL, für n Kolbenhube also gleich $n\,QL$ Cubikdecimeter.

Macht nun der Kolben n Hube, während 1 kg Dampf verbraucht wird, so ist der vom Kolben unterdessen beschriebene Raum $n\,QL$ gleich dem Volumen V, welches 1 kg gesättigten Wasserdampfes von der Spannkraft p einnimmt, d. h. es ist

$$V = n\,QL.$$

Setzen wir V für das Product $n\,Q\,L$ in Gleichung 1), so kommt

$$E = 10{\cdot}33\,p\,.\,V \text{ Meterkilogramm} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Dieser Werth von E ist die volle Arbeit, welche 1 kg Wasserdampf, in der angedeuteten Weise in einer Dampfmaschine verwendet, zu leisten im Stande ist.

Nach den Angaben in §. 50, S. 246 ist das Product:

$10{\cdot}33\,p\,V$ für	1	Atmosphäre	Spannkraft	gleich 17364
„	4	„	„	„ 19627
„	10	„	„	„ 21383.

Nehmen wir an, dass eine Zeit von t Secunden nöthig sei, um im Kessel einer Dampfmaschine 1 kg Wasser zu verdampfen, so ist die in 1 Secunde geleistete mechanische Arbeit

$$e = \frac{E}{t} = \frac{10{\cdot}33\,p\,V}{t}.$$

Da man für die Arbeit einer Pferdekraft 75 mkg in einer Secunde annimmt, so muss für eine Dampfmaschine, deren Arbeit gleich der einer Pferdekraft sein soll, $e = 75$ mkg, oder

$$\frac{10{\cdot}33\,p\,V}{t} = 75$$

$$t = \frac{10{\cdot}33\,p\,V}{75}$$

sein. Für $p = 4$ Atmosphären erhalten wir also

$$t = \frac{19{\cdot}627}{75} = 261'',$$

d. h. eine Dampfmaschine, welche bei einem Dampfdruck von 4 Atmosphären die Arbeit einer Pferdekraft leisten soll, wird 1 kg Wasserdampf in 261 Secunden oder nahezu $13\frac{1}{2}$ kg Wasserdampf in einer Stunde consumiren.

Bei geringer Spannkraft des Dampfes wird zur Erzeugung einer Pferdekraft etwas mehr, bei höherer Spannkraft wird etwas weniger als $13\frac{1}{2}$ kg Wasserdampf per Stunde nöthig sein.

Ein Theil der oben mit E bezeichneten durch den Wasserdampf in einer Dampfmaschine geleisteten Arbeit wird verwendet, um den auf der anderen Seite des Kolbens lastenden Druck (bei Hochdruckmaschinen den Druck der Atmosphäre, bei Niederdruckmaschinen einen aliquoten Theil des Atmosphärendrucks) zu bewältigen, ein anderer Theil wird durch Ueberwindung von Reibungswiderständen etc. consumirt. Wie gross der zu nutzbarer Verwendung übrig bleibende Theil von E ist, hängt von der mehr oder minder zweckmässigen Construction der Maschine ab. Im Durchschnitt wird die nutzbar verwendbare Arbeit der Dampfmaschinen nicht viel mehr als $\frac{E}{2}$ betragen.

Einen grossen Vortheil hat man bei den Hochdruckmaschinen durch Anwendung der Expansion des Dampfes im Cylinder erlangt, welche dadurch hervorgebracht wird, dass der Dampfzufluss abgesperrt wird, wenn der Kolben erst einen Theil seines Weges, etwa $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ etc. zurückgelegt hat. Dass durch Anwendung des Expansionsprincips bei gleichem Dampfverbrauche ein grösserer Effect hervorgebracht wird, lässt sich durch folgende einfache Betrachtung einsehen.

In einen Dampfcylinder ströme während des ganzen Kolbenhubes, wie dies bei gewöhnlichen Maschinen der Fall ist, Dampf ein, dessen Spannkraft wir zu 2 Atmosphären annehmen wollen, so ist am Ende des Kolbenhubes der ganze Cylinder mit Dampf von 2 Atmosphären Spannkraft gefüllt, und während dieses Kolbenhubes ist ein mechanischer Effect hervorgebracht worden, den wir mit E bezeichnen wollen.

Liesse man nun in denselben Cylinder Dampf von doppelter, also von 4 Atmosphären Spannkraft eintreten, so würde der Druck gegen den Kolben doppelt so gross sein, und der mechanische Effect E würde schon hervorgebracht worden sein, wenn der Kolben erst den halben Hub vollendet hat, wenn er in der Mitte des Cylinders angekommen ist. Wird nun in diesem Momente der fernere Zufluss des Dampfes in den Cylinder abgesperrt, so wird der Kolben die übrige Hälfte seines Weges fortsetzen, während der Druck, der ihn treibt, nach und nach bis zur Hälfte abnimmt, denn wenn er am Ende seiner Bahn ankommt, so ist die Spannkraft des Dampfes noch 2 Atmosphären.

Da schon während der ersten Hälfte des Kolbenhubes der mechanische Effect E hervorgebracht worden ist, so ist der ganze Effect, welchen der Dampf während der zweiten Hälfte des Kolbenhubes hervorbringt, während er sich also so ausdehnt, dass seine Spannkraft von 4 Atmospären bis zu 2 Atmosphären abnimmt, als Gewinn zu betrachten; denn die Quantität des Dampfes, welche am Ende des Kolbenhubes den Cylinder erfüllt, ist eben so gross, als ob während des ganzen Kolbenhubes Dampf von 2 Atmosphären Spannkraft eingeströmt wäre.

Die verschiedenen Vorrichtungen, durch welche eine rechtzeitige Absperrung des Dampfes in den Expansionsmaschinen bewirkt wird, können wir hier nicht näher betrachten.

Die Theorie der Dampfmaschinen, deren Elemente wir eben entwickelt haben, ist von Poncelet und Morin aufgestellt worden. Nach ihr nimmt man an, dass die Spannkraft des Dampfes im Cylinder gleich der im Kessel sei, was entschieden unrichtig ist, wie Pambour gezeigt hat. Dichtigkeit und Spannkraft des Dampfes im Cylinder sind stets geringer als im Kessel, und in Folge dessen ist der Effect der Dampfmaschine kleiner als man ihn nach der Poncelet-Morin'schen Theorie erwarten sollte. Dieser Unterschied ist vorzugsweise bei solchen Maschinen merklich, welche mit Expansion wirken, weil nach der älteren Theorie angenommen wird, dass sich der Dampf nach der Absperrung einfach nach dem Mariotte'schen Gesetze ausdehne, was,

wie wir im §. 106 gezeigt haben, nicht der Fall ist. Aus diesen Gründen kann auch die hier angegebene Rechnungsweise nur angenähert richtige Resultate liefern.

Schmelzen unter verschiedenem Drucke. Im §. 30 Seite 148 haben wir Versuche beschrieben, welche beweisen, dass der Schmelzpunkt der Körper von dem auf ihnen lastenden Drucke abhängig ist und zwar, dass er durch Drucksteigerung erniedrigt wird, wenn beim Schmelzen das Volum abnimmt, wie z. B. beim Eis, dass er dagegen den Schmelzpunkt bei höherem Drucke in die Höhe rückt, wenn der Körper im geschmolzenen Zustande ein grösseres Volum hat als im festen, wie z. B. beim Paraffin. Es wurde daselbst bereits angedeutet, dass dieses Verhalten zuerst von James Thomson und von Clausius theoretisch vorherbestimmt und dann von William Thomson, Mousson, Bunsen, Hopkins experimentell bestätigt wurde. Die theoretische Erklärung beruht auf denselben Principien, wie die Ableitung der Gleichung **109**

$$u = \frac{r}{A\,T\,.\,\varphi} \text{ (§. 104).}$$

Da nämlich der Schmelzvorgang und der Verdampfungsvorgang ganz analog ist, so brauchen wir nur die Bedeutungen der Buchstaben u, r, T und φ auf das Schmelzen zu übertragen. Es bedeutet also:

u die Volumvermehrung beim Schmelzen in Cubikmetern (bezogen auf 1 kg Substanz),

r die sogenannte latente Schmelzwärme (in Calorien),

T den Schmelzpunkt (in absoluten Graden),

φ die Aenderung des Druckes (in Kilogrammen) bei einer Aenderung der Temperatur um 1^0,

$A = \frac{1}{424}$ den reciproken Werth des Wärmeäquivalents.

Es handelt sich darum, φ aus den anderen Grössen zu berechnen.

Nach §. 57, S. 284 ist $u = -0{\cdot}00009$.

Nach §. 71, S. 360 ist $r = 80$.

T ist $= 272{\cdot}6$,

also

$$\varphi = \frac{r}{A\,T\,u} = -\frac{80\,.\,424}{272{\cdot}6\,.\,0{\cdot}00009} = -1382 \text{ Tausend Kilogramm.}$$

Will man den Druck in Atmosphären erhalten, so hat man noch mit 10334 zu dividiren und erhält $\varphi = -133$ Atmosphären.

Mit Rücksicht auf das Minuszeichen folgt also, dass eine Druckänderung um 133 Atmosphären die Schmelztemperatur in entgegengesetzter Richtung um 1^0 verändern muss. Es trifft demnach für eine Drucksteigerung von einer Atmosphäre eine Schmelzpunktserniedrigung von $\frac{1}{133} = 0{\cdot}0075^0$ C.

Die Versuche ergeben die Werthe 0·0073 und 0·0076.

Diese Uebereinstimmung ist eine schöne Bestätigung der zu Grunde gelegten Theorie.

Wir wollen hier noch erwähnen, dass Kirchhoff auf analoge Weise auch die Wärmemengen berechnet hat, welche bei der Absorption von Gasen, bei der Auflösung von Salzen, der Mischung oder Verdünnung von Lösungen, z. B. bei der Hydratation von Schwefelsäure, entwickelt resp. absorbirt werden. Die Ausführung dieser Rechnungen stützt sich auf die Kenntniss der Dampftensionen dieser Flüssigkeiten. Auch auf die Wärmeentwickelung bei Aufnahme von Krystallwasser und auf Zersetzungserscheinungen wurden diese Rechnungen ausgedehnt. (Man sehe hierüber Rühlmann, Handbuch der mech. Wärmetheorie I. Bd., Seite 751 bis 790.)

110 **Das Wesen der Wärme.** Alles bisher in der Wärmelehre Vorgetragene ist rein thatsächlichen Inhaltes und unabhängig von jeder Hypothese über das Wesen der Wärme. Die Wechselbeziehungen zwischen Arbeit und Wärme sind nun vor Allem geeignet, über das Wesen der Wärme selbst Aufschluss zu geben. Wir sehen in unzähligen Fällen Wärme aus Bewegung hervorgehen und umgekehrt Bewegung aus ihr entstehen. Es liegt daher sehr nahe, anzunehmen, dass die Wärme selbst ein Bewegungszustand sei und zwar ein solcher, bei welchem nicht der Körper als Ganzes, sondern seine kleinsten Theile, die Molecüle und Atome, in Bewegung begriffen sind. Dass wir eine solche Bewegung nicht direct sehen können, ist kein Beweis gegen deren Existenz, da die Kleinheit der Molecüle und ihrer Bahnen dies genügend erklärt.

Es sind bisher von den Physikern zwei verschiedene Hypothesen über das Wesen der Wärme aufgestellt worden: die Stofftheorie der Wärme und die mechanische Wärmetheorie. Gegenwärtig ist die erstere gänzlich aufgegeben und die letztere allgemein anerkannt.

Die Annahme, dass die Wärme ein Stoff sei, welcher von einem Körper zum anderen übergehen und in ihnen aufgespeichert werden kann, lässt sich durch viele Gründe widerlegen. Am zwingendsten ist der Hinweis auf die Thatsache, dass man durch Reibung aus ein und demselben Körper eine unbegränzte Menge Wärme hervorbringen kann, was doch undenkbar ist, wenn dieselbe ein Stoff wäre. Schon Davy hat in dieser Absicht den Versuch angestellt, zwei Eisstücke innerhalb der Luftpumpenglocke und ohne Zufuhr von Wärme von Aussen her durch Reibung aneinander zum Schmelzen zu bringen. Da die Wärmecapacität des Eises geringer ist, als die des Wassers, so kann dabei unmöglich angenommen werden, dass die zum Schmelzen erforderliche Wärme aus dem Eise stamme. Da das Eis beim Reiben wirklich schmilzt, so bleibt nur die Annahme übrig, dass die dazu nöthige Wärme aus der zur Reibung aufgewendeten Arbeit entstanden, also kein Stoff sei.

Die andere Vorstellung, dass die Wärme ein Bewegungszustand der kleinsten Theile sei, ist eigentlich schon sehr alt, denn sie reicht sogar in die Zeiten der griechischen Philosophen zurück und wurde später mehrmals, aber nur in Form allgemeiner Andeutungen, ausgesprochen. Dan. Bernoulli hat um die Mitte des 18. Jahrhunderts bereits eingehendere Ansichten über die Art der Wärmebewegung in den Gasen geäussert, dieselben geriethen aber in Vergessenheit. Erst in neuerer Zeit ist durch Joule, Krönig und Clausius dieser Gegenstand wieder aufgenommen und insbesondere durch den letzteren Physiker in so glücklicher Weise gefördert worden, dass sich daraus eine ganz neue Wissenschaft, die „dynamische, oder wie man in letzter Zeit besser sagt, die „kinetische Gastheorie", entwickelt hat. Ausser Clausius haben an dem Ausbaue derselben Maxwell, Losschmidt, Boltzmann, Stefan, O. E. Meyer und Andere gearbeitet.

Während sich die Wärmebewegung in den Gasen noch am leichtesten der Forschung zugänglich zeigte, war dies im geringeren Grade bei jener der tropfbarflüssigen und der festen Körper der Fall. Doch gelang es auch hier, gewisse Grundvorstellungen zu gewinnen, welche eines weiteren Ausbaues fähig sind.

Eine separate Stellung nahm Redtenbacher's Wärmetheorie (Dynamidensystem) ein, welche auf die Annahme gegründet war, dass die Wärme nicht auf den Bewegungen der Körpermolecüle selbst, sondern auf jener der sie umgebenden Aetherhüllen beruhe.

Grundgleichung der kinetischen Gastheorie. Die kinetische Gastheorie geht von der Annahme aus, dass die Gasmolecüle sich wie geworfene Körper bewegen. Sehen wir von der Einwirkung der Schwerkraft vorläufig ab, so wird daher die Bahn der Molecüle eine geradlinige sein. Im geschlossenen Raume werden sie sich ebenfalls geradlinig bewegen, bis sie durch Stoss an der Wand oder Zusammenprall unter sich in eine andere Richtung gebracht werden. Man wird sich ein beiläufiges grobes Bild dieser Bewegungen verschaffen, wenn man auf einem Billard zahlreiche Elfenbeinkugeln in Bewegung setzt. Während jedoch die Billardkugeln nach kurzer Zeit zur Ruhe kommen, weil ihre lebendige Kraft durch Reibung und nicht vollkommen elastischen Stoss nach und nach in Wärme verwandelt wird, können die Molecüle nicht in Ruhe kommen, denn die lebendige Kraft ihrer Bewegung ist selbst die Wärme. Wird dieselbe nicht nach Aussen abgeführt, so bleibt sie den Molecülen erhalten. 111

Wir wollen nun zunächst die Annahme machen, dass die Molecüle eines Gases unter sich gleich und in gleich schneller Bewegung seien, dass sie einander in der Bewegung nicht hemmen und endlich, dass sie sich verhalten wie vollkommen elastische Körper.

Es lässt sich dann zeigen, dass der Druck des Gases auf die Gefässwände nichts Anderes ist als die Gesammtwirkung aller Stösse

der Molecüle auf dieselben. Um auch hier ein grobes Bild herbeizuziehen, denke man sich, dass gegen einen beweglichen Thürflügel ununterbrochen eine Menge von elastischen Kugeln geschleudert werden. Dieselben würden offenbar die Thür mit gleichförmig beschleunigter Bewegung zurückdrängen. Diese Bewegung könnte aber durch eine von der Gegenseite ausgeübte constante Kraft compensirt werden. Diese constante Kraft stellt dann die Grösse des Druckes vor, welcher durch die Stösse der Kugeln hervorgebracht wird. Ebenso verhält es sich mit den Stössen der Molecüle. Um die Zulässigkeit dieser Erklärung zu erweisen, muss gezeigt werden, dass der so entstehende Druck den Gesetzen des Gasdrucks überhaupt, also vor Allem dem Mariotte'schen Gesetze folge.

Wir bezeichnen zu diesem Zwecke mit

v das Volum eines Gefässes,
n die Anzahl der darin vorhandenen Molecüle,
m die Masse eines jeden Molecüls,
c die Geschwindigkeit ihrer fortschreitenden Bewegung,
p den Druck des Gases auf die Flächeneinheit.

Wir wollen nun zeigen, dass für diese Grössen die Beziehung gilt

$$p = \frac{n m c^2}{3 v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

welche die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie genannt wird.

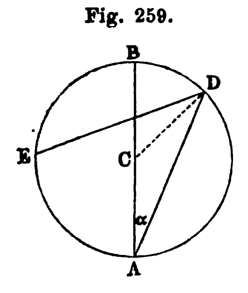
Wir werden sehen, dass diese Gleichung sowohl mit den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac im Einklange steht, als auch noch eine Reihe von Folgerungen ableiten lässt, welche mit bekannten Thatsachen harmoniren.

Es mag hier der elementar gehaltene Beweis dieser Formel angeführt werden, den ich im LXIII. Bande der Wiener Akadem. Schriften mitgetheilt habe.

A. Das Gefäss ist eine Kugel.

Am einfachsten gestaltet sich die Ableitung für eine hohle Kugel, von der natürlich angenommen wird, dass sie vollkommen glatt sei.

Fig. 259.



Es sei Fig. 259 ABD ein Durchschnitt der Kugel vom Radius R durch ihren Mittelpunkt C.

a) Wir berechnen zuerst den Druck p unter der Annahme, dass alle Molecüle sich durch den Mittelpunkt C bewegen. In diesem Falle sind die zwischen zwei Stössen liegenden Wegstrecken

$$= 2 R.$$

Zur Zurücklegung dieses Weges ist erforderlich die Zeit

$$t = \frac{2R}{c}.$$

Die Anzahl der Stösse für die Zeiteinheit beträgt dann

$$N = \frac{1}{t} = \frac{c}{2R}.$$

Die Wirkung eines einzigen Stosses wird ausgedrückt durch

$$2mc,$$

es beträgt demnach die Wirkung von N Stössen

$$2Nmc = \frac{mc^2}{R},$$

demnach ist die Wirkung von n Molecülen in der Zeiteinheit

$$= \frac{nmc^2}{R},$$

diese Wirkung vertheilt sich auf die ganze Oberfläche vom Inhalt

$$4R^2\pi,$$

folglich trifft es auf die Flächeneinheit die Wirkung

$$\frac{nmc^2}{4R^3\pi}.$$

Da nun $v = \frac{4R^3\pi}{3}$ = dem Volum der Kugel, so ist die Gesammtwirkung aller Stösse in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit, das ist der Druck:

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

b) Molecüle, welche sich nicht durch das Centrum C, sondern nach irgend einer anderen Richtung, z. B. AD bewegen, können durch die Reflexionen an der glatten Wand nie aus der Ebene, in der sie sich bewegen, herausgebracht werden, und müssen (wenn sie unterwegs nicht zusammenstossen) stets gleich lange Wege, wie die Sehne AD, zurücklegen. Es lässt sich nun leicht zeigen, dass die Gesammtwirkung sämmtlicher Stösse eines solchen Molecüls ebenso gross ist, wie die eines durch den Mittelpunkt gehenden. Der Weg zwischen zwei Stössen beträgt

$$2R\cos\alpha,$$

die Zeit zwischen zwei Stössen beträgt

$$t' = \frac{2R\cos\alpha}{c},$$

die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit

$$N' = \frac{1}{t'} = \frac{c}{2R\cos\alpha},$$

die Wirkung eines Stosses ist gleich der senkrechten Componente

$$= 2\, mc\, .\, \cos\, \alpha,$$

folglich ist die Wirkung in der Zeiteinheit

$$= \frac{2\, mc^2 \cos \alpha}{2\, R \cos \alpha} = \frac{mc^2}{R}.$$

Diese Wirkung $\frac{mc^2}{R}$ wurde früher ebenfalls für die in der Zeiteinheit erfolgenden Stösse eines durch den Mittelpunkt gehenden Molecüls gefunden. Es ist demnach unabhängig von der Richtung der Stösse

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

Wird durch Zusammenstösse der Molecüle unter einander ihre Richtung geändert, so kann, da von vorn herein keiner der verschiedenen Richtungen und keinem der Oberflächentheile eine bevorzugte Stellung zukommt, hierdurch bei der grossen Anzahl der Molecüle und Stösse in messbarer Zeit keine bleibende Störung im Druck auf verschiedene Stellen hervorgehen. (Verminderung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung durch nicht centrale Stösse muss durch eine Vermehrung derselben bei anderen Molecülen compensirt werden, wie Clausius zuerst ausgeführt hat.) Ebenso ist einzusehen, dass eine vorhandene Rauhigkeit der inneren Oberfläche wohl unzählige Einzelabweichungen von der angenommenen regelmässigen Reflexion, nicht aber eine Aenderung im Gesammtresultate zur Folge haben kann, da angenommen werden muss, dass die Abweichungen nach verschiedenen Richtungen gleich oft vorkommen und sich demnach compensiren.

Eine Aenderung im Gesammtresultate könnte am ehesten bei regelmässig geformten Körpern mit ganz glatten Wänden vermuthet werden, welche durch ihren Bau Reflexionen nach gewissen Richtungen zu begünstigen scheinen, oder welche in ihrer Form von der Kugelgestalt am meisten abweichen (langgestreckte Räume). Wir wollen desshalb die Betrachtung auf solche Gefässe und zwar zunächst auf den Würfel übertragen.

B. Das Gefäss ist ein Würfel.

Im Würfel können vorkommen:

a) Bewegungen parallel mit je zwei Flächenpaaren, also senkrecht auf ein Flächenpaar.

b) Bewegungen, deren jede nur mit Einem Flächenpaar parallel ist.

c) Bewegungen, welche mit keiner Fläche parallel sind.

Der Nachweis der Giltigkeit des Druckgesetzes für den letzten allgemeinen Fall würde die Betrachtung der besonderen Fälle a) und b) eigentlich überflüssig machen. Des leichteren Verständnisses wegen sollen aber alle drei Fälle nach einander behandelt werden.

a) Die Bewegungen erfolgen senkrecht auf ein Flächenpaar. Da keine der Würfelflächen vor der anderen etwas Unterscheidendes haben kann, so muss angenommen werden, dass im Durchschnitt zwischen je zwei Flächen der dritte Theil der n Molecüle in Bewegung ist.

Ist die Seitenlänge des Würfels a, so ist die Wegstrecke zwischen zwei Stössen ebenfalls . . . . $= a$

die dazu nöthige Zeit ist . . . . $= \frac{a}{c}$

also die Anzahl der Stösse per Zeiteinheit . . . . $= \frac{c}{a}$

die Wirkung eines Stosses . . . . $= 2\,mc$

die Wirkung der Stösse eines Molecüls in der Zeiteinheit $= \frac{2\,mc^2}{a}$

die Wirkung der Stösse von $\frac{n}{3}$ Molecülen in der Zeiteinheit $= \frac{2\,nmc^2}{3\,a}$

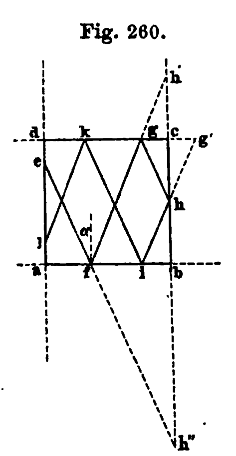
diese Wirkung vertheilt sich auf zwei Flächen vom Gesammtinhalt $2\,a^2$, folglich ist die auf die Flächeneinheit berechnete Wirkung, d. i. der Druck

$$p = \frac{2\,nmc^2}{3\,a\,.\,2\,a^2} = \frac{nmc^2}{3\,a^3} = \frac{nmc^2}{3\,v}.$$

b) Die Bewegungen erfolgen parallel mit nur einem Flächenpaar, treffen mithin die beiden anderen unter schiefen Richtungen.

Es seien, Fig. 260, ab, bc, cd, da die Projectionen der vier Würfelflächen, auf welche die Stösse erfolgen, auf die Ebene des Papiers, also $abcd$ die Fläche, mit der die Bewegungen parallel laufen.

Fig. 260.



Irgend ein Molecül beginne bei e seinen Weg über die Punkte f, g, h, i, k, l, wobei es die Flächen ab und cd unter dem Einfallswinkel α, die anderen demgemäss unter $90 - \alpha$ treffe. Da $gh = gh'$, $fh'' = fh'$, so ist der gebrochene Weg von e über f und g nach h gleich der directen Distanz von e nach h''. Ebenso ist der gebrochene Weg ghi gleich dem directen $ig' = ki$. Man erhält daher für die gesammte Wegstrecke, die ein Molecül zwischen den Stössen auf die gegenüberliegenden Wände ad und bc zurücklegt, die Länge $\frac{a}{\sin\,\alpha}$, für die Wegstrecke zwischen ab und cd die Länge $\frac{a}{\cos\,\alpha}$. Diese Längen sind durch den Winkel α vollständig bestimmt und unabhängig von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Reflexionen an den Seitenwänden.

Die Berechnung des Druckes stellt sich nun nach folgendem Schema:

	Bewegungen zwischen ad und bc	Bewegungen zwischen ab und cd
Weglängen	$\frac{a}{\sin\alpha}$	$\frac{a}{\cos\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stössen	$\frac{a}{c\sin\alpha}$	$\frac{a}{c\cos\alpha}$
Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit	$\frac{c\sin\alpha}{a}$	$\frac{c\cos\alpha}{a}$
Senkrechte Componente des Stosses	$2\,mc\sin\alpha$	$2\,mc\cos\alpha$
Wirkung der Stösse Eines Molecüls in der Zeiteinheit	$\frac{2\,mc^2\sin^2\alpha}{a}$	$\frac{2\,mc^2\cos^2\alpha}{a}$

Die Wirkung sämmtlicher Stösse, die Ein Molecül in der Zeiteinheit auf alle vier Flächen ausübt, ist demnach

$$= \frac{2\,mc^2}{a}(\sin^2\alpha + \cos^2\alpha) = \frac{2\,mc^2}{a}.$$

Von allen Molecülen, die in der Anzahl n sich im Würfel befinden, gelangen (im Durchschnitt) nur $\frac{2}{3}$ zum Stosse auf die beiden Flächenpaare*). Es ist demnach die Wirkung dieser $\frac{2n}{3}$ Molecüle auf die vier Flächen vom Inhalt $4\,a^2$

$$= \frac{2n}{3} \cdot \frac{2\,mc^2}{a} = \frac{4\,nmc^2}{3\,a}.$$

Es trifft also auf die Flächeneinheit einen Druck

$$p = \frac{4\,nmc^2}{3\,a\,.\,4\,a^2} = \frac{nmc^2}{3\,v}.$$

Nach dieser Rechnung könnte es scheinen, als ob zwar wohl der Gesammtdruck auf die Oberfläche dem aus der Gleichung folgenden gleichkommen müsse, dagegen der einzelne Druck auf die eine oder andere Wand grösser oder kleiner sein könnte, da die Ausdrücke

---

*) Dies könnte auf den ersten Blick unrichtig erscheinen, da die Anzahl der zu $abcd$ parallel gehenden Molecüle nur Ein Drittel von n beträgt. Man beachte aber, dass, wenn wir die Flächenpaare mit A, A', B, B', C, C' bezeichnen

$\frac{1}{3}n$ Molecüle stossen auf A, A', B, B' — —
$\frac{1}{3}n$ „ „ „ A, A' — — C, C'
$\frac{1}{3}n$ „ „ „ — — B, B', C, C'

die Wirkung in Bezug auf zwei Flächenpaare, z. B. A, A' und B, B', ist dann eben so gross, als bewegten sich $\frac{2}{3}n$ zwischen diesen Flächen allein.

$$\frac{2\,m c^2 \sin^2 \alpha}{a} \quad \text{und} \quad \frac{2\,m c^2 \cos^2 \alpha}{a}$$

ungleich sind.

Man muss aber bedenken, dass die Verschiedenheit, wie sie bei der Beachtung von nur einem Molecül unzweifelhaft hervortritt, bei dem Zusammenwirken vieler wieder verschwinden muss, weil dann Reflexionen unter dem Winkel α ebenso oft für die eine wie für die andere Fläche wiederkehren müssen. Die Factoren $\sin^2 \alpha$ und $\cos^2 \alpha$ kommen deshalb für jede der Flächen in gleicher Anzahl vor und compensiren sich daher jedesmal zu 1. Man könnte auch von vornherein die Wirkung von zwei symmetrisch bewegten Molecülen (d. i. von zwei solchen, welche zwei Nachbarflächen unter denselben Winkeln α treffen) zusammen in Rechnung bringen und fände so ihre Wirkung auf die früher genannten Flächenpaare:

$$\text{Wirkung zweier Molecüle in der Zeiteinheit:} \quad \overbrace{\left\{\frac{2\,m c^2 \cos^2 \alpha}{a} + \frac{2\,m c^2 \sin^2 \alpha}{a}\right\}}^{a d \text{ und } b c} \cdot \cdot \overbrace{\left\{\frac{2\,m c^2 \sin^2 \alpha}{2} + \frac{2\,m c^2 \cos^2 \alpha}{2}\right\}}^{a b \text{ und } c d}$$

$$= \frac{2\,m c^2}{a} \cdot \cdot \cdot \cdot \frac{2\,m c^2}{a}.$$

Wirkung der Molecüle auf alle vier Flächen $= \dfrac{4\,m c^2}{a}$.

Trifft auf $\dfrac{2n}{3}$ Molecüle $\dfrac{4\,n m c^2}{a}$, also ebenso viel, wie früher gefunden wurde.

c) Allgemeiner Fall: Die Stösse gehen schief gegen alle Wände.

Vor Allem muss auch hier eingesehen werden, dass die Wegstrecken zwischen zwei Stössen auf gegenüberliegende Wände nur abhängen vom Reflexionswinkel, nicht aber von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Stösse auf die anderen Wände. Man beachte zu diesem Zwecke die Fig. 261 (a. f. S.).

Die gebrochene Linie $b\,a\,c\,c'\,b'\,a'$ zeigt den Weg, den irgend ein Molecül zwischen den sechs Wänden zurücklegt. Das Molecül geht z. B. von der Bodenfläche bei b fort, stösst bei a an die Vorderfläche, bei c an die rechte Seitenfläche, bei c' an die linke Seitenfläche, bei b' auf die Decke, bei a' auf die Hinterfläche. Die Construction dieser Linien in der perspectivischen Zeichnung und die dazu nöthigen Hilfslinien brauchen wohl keine nähere Erklärung. Berücksichtigt man, dass

$$a b = a b'' \quad \text{und} \quad c b'' = c B,$$

dass ferner

$$a' b = a'' b' \quad \text{und} \quad a'' c' = A' c',$$

so sieht man ein, dass der gebrochene Weg von a über c, c', b' bis a' gleich ist dem geraden Wege von A bis A', wobei A und A' die Durch-

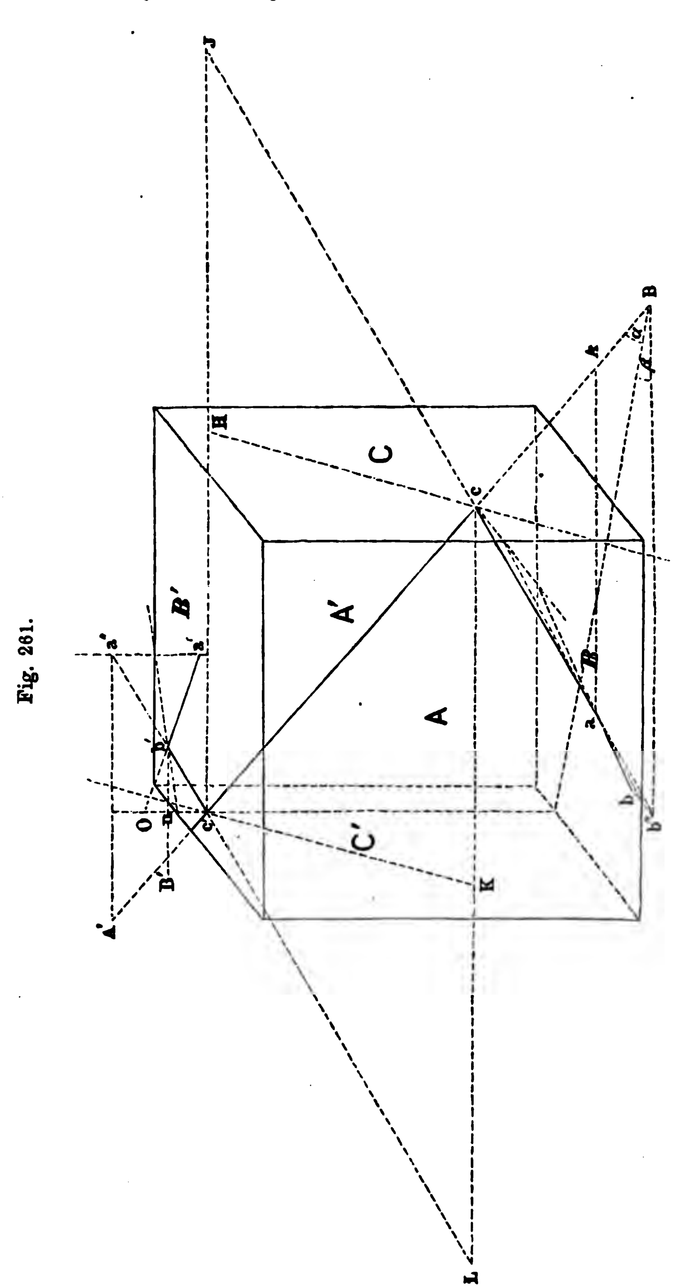


Fig. 261.

schnittspunkte der verlängerten Geraden cc' mit den Würfelebenen A und A' sind. Ebenso ist die gebrochene Linie von b über a, c, c' bis b' eben so lang, wie die gerade Verbindung von B mit B', welche Punkte wiederum die Durchschnittspunkte der verlängerten cc' mit den Ebenen B und B' sind. Der wirklich zurückgelegte Weg eines Molecüls zwischen zwei gegenüberstehenden Wänden ist also stets gleich der directen geraden Verbindungslinie, welche unter dem nämlichen Einfallswinkel zwischen den beiden entsprechend verlängerten Ebenen gezogen werden kann.

Mit Hilfe dieses Satzes ist es nun leicht, die zurückgelegten Wege zu berechnen. Es sei der Winkel, den die Linie cc' mit der Horizontalebene B bildet, $= \alpha$, der Winkel, den die Projection von cc' auf die Horizontalebene mit der Ebene A einschliesst, $= \beta$, so erhält man für die Berechnung des Druckes folgendes Schema:

Zwischen den Flächen:	C und C'	A und A'	B und B'
Wegstrecken	$\frac{a}{\cos\alpha \cos\beta}$	$\frac{a}{\cos\alpha . \sin\beta}$	$\frac{a}{\sin\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stössen	$\frac{a}{c \cos\alpha \cos\beta}$	$\frac{a}{c \cos\alpha \sin\beta}$	$\frac{a}{c \sin\alpha}$
Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit .	$\frac{a}{c \cos\alpha \cos\beta}$	$\frac{a}{c \cos\alpha \sin\beta}$	$\frac{a}{c \sin\alpha}$
Senkrechte Componente eines Stosses	$2mc . \cos\alpha \cos\beta$	$2mc \cos\alpha \sin\beta$	$2mc \sin\alpha$
Wirkung der Stösse Eines Molecüls in der Zeiteinheit	$\frac{2mc^2 \cos^2\alpha \cos^2\beta}{a}$	$\frac{2mc^2 \cos^2\alpha \sin^2\beta}{a}$	$\frac{2mc^2 \sin^2\alpha}{a}$

Summe der Wirkungen der Stösse Eines Molecüls auf alle sechs Flächen zusammen

$$= \frac{2\,mc^2}{a}[\cos^2\alpha \cos^2\beta + \cos^2\alpha \sin^2\beta + \sin^2\alpha]$$

$$= \frac{2\,mc^2}{a}[(\cos^2\beta + \sin^2\beta) \cos^2 a + \sin^2\alpha]$$

$$= \frac{2\,mc^2}{a}.$$

Gesammtwirkung aller n Molecüle $= \frac{2\,nmc^2}{a}$.

Diese vertheilt sich auf die Fläche $6a^2$.

Es trifft daher auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{2\,nmc^2}{6\,a^3} = \frac{nmc^2}{3\,v}$$

wie früher.

Auch hier ist leicht einzusehen, dass die ungleiche Wirkung auf die einzelnen Wände, welche aus der Betrachtung von nur Einem Molecül hervorgeht, im Gesammtresultat verschwinden muss, da die Winkel α und β für jedes der Flächenpaare gleich oft wiederkehren müssen. Es liessen sich auch hier die Wirkungen je dreier symmetrisch bewegter Molecüle mitsammen berechnen und zeigen, dass sie zusammen dieselbe Wirkung äussern wie drei Molecüle, deren jedem die Durchschnittswirkung $\frac{2\, m c^2}{a}$ zukommt.

Es gilt also für den Würfel, wie für die Kugel:

$$p = \frac{n m c^2}{3 v}.$$

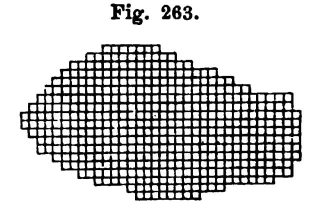
C. Das Gefäss hat eine beliebige Form.

Zunächst lässt sich leicht zeigen, dass die Gleichung für alle Formen Geltung haben müsse, die sich durch Zusammensetzung von gleich grossen Würfeln erhalten lassen.

Das Prisma z. B., das sich in Fig. 262 im Durchschnitt gezeichnet findet, und welches aus drei Würfeln entstanden ist, kann auf die Flächeneinheit

Fig. 262.

Fig. 263.



seiner Oberfläche keinen andern Druck empfangen, als die drei getrennten Würfel. Nimmt man nämlich die Zwischenwände fort, so treten einfach an Stelle der Bewegungen abc, $febd$, geh die Bewegungen ad, gc, fh.

Beide Gruppen von Bewegungen führen in Bezug auf die Aussenwände in gleichen Zwischenräumen zu den gleichen Stössen in gleicher Richtung wie früher. Es muss nämlich für jede Bewegungsrichtung, z. B. ab, jenseits der Zwischenwand eine symmetrisch liegende eb ebenso oft vorhanden sein. Einzelabweichungen werden auch hier im Gesammtresultate ausgeglichen. Setzt man nun viele, kleine Würfel zusammen, so kann man sich jeder beliebigen unregelmässigen Form, z. B. Fig. 263, beliebig weit nähern. Für eine Form, welche der Form eines solchen Würfelaggregats gleich kommt, muss daher die abgeleitete Gleichung ebenfalls Geltung haben. Die unregelmässige Form nun, welche durch Umschreibung eines solchen Würfelaggregats entsteht, unterscheidet sich dann von dem letzteren nur durch den Mangel der Rauhigkeit der Oberfläche.

Räumt man überhaupt die Richtigkeit der Annahme ein, dass die Anwesenheit unzähliger kleiner Unebenheiten auf der Oberfläche der regelmässigen Körper, z. B. der Kugel, am Endresultat der Stösse im Ganzen nichts ändert, weil die dadurch nach entgegengesetzter Seite entstehenden Abweichungen von der Reflexionsrichtung sich compensiren, so ist es auch evident, dass ein Würfelaggregat, wie das oben betrachtete, durch eine dasselbe umschreibende Hohlform ersetzt werden könne, ohne dass dadurch die Giltigkeit der Formel beeinträchtigt wird. Somit gilt die abgeleitete Formel für jede Form des Gefässes.

Folgerungen aus der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie. 112 Die im vorigen Pharagraphen abgeleitete Gleichung

$$p = \frac{n m c^2}{3 v} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

lässt eine Reihe wichtiger und interessanter Folgerungen zu. Zunächst ergiebt sich aus derselben unmittelbar das Mariotte'sche Gesetz

$$p v = \frac{n m c^2}{3} = \text{Const.}$$

So lange wir nämlich an dem Gase Nichts ändern als Volum und Druck, bleibt das Product dieser beiden eine constante Grösse.

Da ferner, wie wir von früher her wissen, erfahrungsgemäss gilt:

$$p v = R T,$$

so folgt

$$R T = \frac{n m c^2}{3},$$

was wir auch folgendermaassen schreiben können:

$$T = \frac{2}{3 R} \cdot \frac{n m c^2}{2}.$$

Da letzterer Factor das halbe Product aus Masse in das Quadrat der Geschwindigkeit darstellt, so heisst das, dass die Grösse T, die wir die absolute Temperatur des Gases nennen, proportional sei der lebendigen Kraft (kinetischen Energie) der Molecüle, welche sie in Folge der fortschreitenden Bewegung besitzen. Die Temperatur ist demnach auch proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit der Molecüle.

Es lässt sich nun weiter zeigen, dass die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle noch nicht die ganze Wärme darstellt, welche in dem Gase enthalten ist.

Aus 1) folgt für die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Ausdruck:

$$\frac{n m c^2}{2} = \frac{3}{2} p v.$$

Denken wir uns nun 1 kg Gas um 1⁰ erwärmt, so steigt seine Expansivkraft um $\frac{p}{T}$, also die kinetische Energie um $\frac{3}{2}\frac{pv}{T}$. Hierzu ist ein Wärmequantum erforderlich

$$= \frac{3}{2}\frac{Apv}{T} = \frac{3}{2}(C_p - C_v).$$

Dagegen ist die Wärmemenge, welche dem Gase wirklich im Ganzen zugeführt werden muss, um seine Temperatur um 1⁰ zu erhöhen, $= Cv$, mithin wird zur Steigerung der Energie der fortschreitenden Bewegung nur ein Bruchtheil

$$q = \frac{3}{2}\frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{3}{2}\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right) = \frac{3}{2}^{(k-1)} \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

verwendet.

Wir wollen dies noch in einem Zahlenbeispiele zeigen.

Bei 0⁰ und 760 mm besitzt 1 kg Luft das Volum $\frac{1}{1\cdot293}$ cbm. Erwärmen wir dieselbe auf 1⁰, so steigern wir ihren Druck, welcher zuerst per Quadratmeter = 10333 kg beträgt, um den Betrag $\frac{10333}{274\cdot6}$, also die Energie um

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{10333}{274\cdot6} \cdot \frac{1}{1\cdot293} = 43\cdot97 \text{ kgm.}$$

Dies erfordert einen Wärmeaufwand von

$$\frac{43\cdot97}{424} = 0\cdot1037 \text{ Calorien.}$$

Vergleicht man damit den wirklich stattfindenden Aufwand gleich 0·1686 Calorien, so erhält man als Bruchtheil, welcher zur gesteigerten Bewegung der Molecüle verwendet wird,

$$q = \frac{1\cdot037}{1\cdot686} = 0\cdot615.$$

Ebenso ergiebt die Rechnung nach der Formel 2)

$$q = \frac{3}{2} \cdot 1\cdot41 = 0\cdot615.$$

Was geschieht nun mit dem Mehraufwand von Wärme, welcher nicht zur Steigerung der Geschwindigkeit der Molecüle verwendet wird? Offenbar muss es innerhalb der Gasmasse noch andere Bewegungen geben, welche den Mehraufwand in Anspruch nehmen. Diese Bewegungen können keine andere sein, als die Bewegungen der Atome innerhalb des Molecüls, welche theils um den gemeinsamen Schwerpunkt rotiren, theils gegen einander schwingen können. Zur Annahme solcher intramolecularen Bewegungen werden wir aber auch durch zahlreiche andere theils physikalische, theils chemische Gründe veranlasst.

Eine andere wichtige Folgerung ist diese:

Aus dem Verhalten gemischter Gase lässt sich schliessen, dass auch bei verschiedenen Gasen die Gleichheit der Temperatur durch die Gleiheit der Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle bedingt ist. Haben also die Molecüle der beiden Gase die Massen m und m', die Geschwindigkeiten c und c' und bezeichnen wir die Anzahl ihrer Molecüle, welche bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke im gleichen Volume Platz finden mit N und N', so gilt

$$p = \frac{N m c^2}{3 v} = \frac{N' m' c'^2}{3 v}$$

und da nun wegen der gleichen Temperaturen auch

$$m c^2 = m' c'^2,$$

so folgt

$$N = N';$$

d. h. bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke enthalten alle Gase im gleichen Raume gleich viele Molecüle.

Dieser Satz wurde auf anderem Wege von Avogadro aufgefunden und wird die Avogadro'sche Regel genannt. Daraus folgt dann aber weiter, dass sich m zu m' verhalten muss, wie $Nm : N'm'$, d. h. wie die Massen gleicher Volumina, also auch wie die specifischen Gewichte. Auch dieser Satz wurde schon früher von Gay-Lussac aufgestellt; er lautet mit Worten: Bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke verhalten sich die Gasdichten wie die Moleculargewichte.

Die Geschwindigkeit der Gasmolecüle. Die Grundgleichung **113** der kinetischen Gastheorie

$$p = \frac{n m c^2}{3 v}$$

gestattet den absoluten Werth von c für verschiedene Gase zu berechnen. Es ist nämlich, da nm die Masse des ganzen Gases gleich ist seinem Gewichte Q dividirt durch die Accelleration g, zunächst

$$p = \frac{Q c^2}{3 v g}$$

$$c^2 = \frac{3 g p v}{Q}.$$

Ist das specifische Gewicht des betreffenden Gases $= s$, sein Druck Eine Athmosphäre, seine absolute Temperatur $= T$, so ist

$$v = \frac{Q T}{1{\cdot}293 \,.\, s \,.\, 272{\cdot}6},$$

also

$$c^2 = \frac{3 g p T}{1{\cdot}293 \,.\, 272{\cdot}6 \,.\, s} = \frac{3 \,.\, 9{\cdot}808 \,.\, 10333}{1{\cdot}293 \,.\, 272{\cdot}6} \cdot \frac{T}{s} = 235130 \, \frac{T}{272{\cdot}6 \,.\, s}$$

$$c = 485\,\text{m}\sqrt{\frac{T}{272{\cdot}6\,.\,s}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Hieraus ergeben sich beispielsweise für den Gefrierpunkt, wo $T = 272{\cdot}6$, folgende Werthe:

für Sauerstoff $c =$ 461 m
„ Stickstoff $c =$ 492 m
„ Wasserstoff $c =$ 1844 m.

Diese Geschwindigkeiten scheinen unglaublich gross zu sein, denn sie übertreffen diejenige des Schalles. Allein es kommt in Wirklichkeit nicht zu einer so raschen Weiterbeförderung der Molecüle, weil sie ausserordentlich oft aneinander stossen und deshalb immer wieder zu Rückwegen und Seitenbewegungen veranlasst werden.

Durch theoretische sowie durch experimentelle Untersuchungen, welche uns hier zu weit führen würden, ist es gelungen, nicht allein die mittleren Weglängen eines Moleculs zwischen zwei Zusammenstössen, sondern auch die Anzahl der Zusammenstösse mit grosser Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

So z. B. ergab sich die mittlere Weglänge bei Luft von 0° und unter 760 mm Druck = 0·000095 mm und die Anzahl der Zusammenstösse per Secunde 4700 Millionen. Für Wasserstoff beträgt die Weglänge 0·0001855 mm, die Stosszahl 9480 Millionen.

Hiernach begreift es sich leicht, dass die Ausbreitung eines Gases trotz der hohen Geschwindigkeit nur verhältnissmässig langsam vor sich gehen kann, wie man sich beispielsweise bei riechenden Gasen zu überzeugen Gelegenheit hat.

Aus Gleichung 1) folgt übrigens

$$c : c' = \sqrt{s'} : \sqrt{s},$$

d. h. die molecularen Geschwindigkeiten verhalten sich verkehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten oder den Moleculargewichten. Dieser Satz wird durch die Diffusion der Gase durch poröse Wände bestätigt (Band. I, §. 103 und 149, Seite 262 und 382).

Aus Formel 1) folgt ausserdem, dass die moleculare Geschwindigkeit nur von Temperatur und Natur des Gases, nicht aber von dem Drucke abhängt.

114 **Ungleicher Bewegungszustand der einzelnen Molecüle. Theorie der Dissociation.** Wir haben bisher angenommen, dass die einzelnen Molecüle alle die gleiche Geschwindigkeit haben. Dies ist nicht der Fall, denn wenn sie auch momentan die gleiche Geschwindigkeit hätten, so würde diese Gleichheit durch die zahlreichen Zusammenstösse, welche nicht bloss central, sondern auch schief erfolgen, in kürzester Zeit gestört werden. Die im vorigen Paragraphen berechnete Geschwindigkeit c ist diejenige, welche der mittleren Energie der sämmtlichen

Molecüle entspricht. Diese Geschwindigkeit der mittleren Energie unterscheidet sich aber von der mittleren Geschwindigkeit v der Molecüle. Wenn wir nämlich die Geschwindigkeiten der Einzelmolecüle mit c_1, c_2, c_3 .... bezeichnen, so ist die Geschwindigkeit der mittleren Energie

$$c = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 \ldots.}{n}},$$

während der Mittelwerth der Geschwindigkeiten gegeben ist durch

$$v = \frac{c_1 + c_2 + c_3 \ldots.}{n}.$$

Bezüglich der Vertheilung der Energie und der Geschwindigkeiten auf die Einzelmolecüle hat Maxwell mittelst der Wahrscheinlichkeitsrechnung ein Gesetz abgeleitet, aus welchem folgt, dass die mittlere Geschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\, c$, d. i. sehr nahe $= \frac{12}{13}\, c$, ist. Von diesen beiden Werthen abweichend ist endlich noch der wahrscheinlichste Werth w, das ist jene Geschwindigkeit, welche unter allen am häufigsten vorkommt. Nach Maxwell's Gesetz ist $w = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\, v = \sqrt{\frac{2}{3}}\, c$.

Aber nicht allein in der Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung sind die einzelnen Molecüle von einander abweichend, sie können sich noch in einem wichtigen Punkte verschieden verhalten, nämlich in der Energie ihrer inneren Bewegungen. Es ist nämlich leicht einzusehen, dass diese innere Bewegung bei den Zusammenstössen der Molecüle bald vergrössert, bald verkleinert werden kann. Stellen wir uns beispielsweise zwei Molecüle vor, welche aus je zwei Atomen bestehen, welche mit geringer Geschwindigkeit um ihre Molecülschwerpunkte rotiren. Stossen zwei solche Molecüle mit grosser fortschreitender Geschwindigkeit nicht central, sondern streifend aneinander, so müssen sie sich gegenseitig in raschere Rotation versetzen und zwar auf Kosten ihrer fortschreitenden Geschwindigkeit.

Umgekehrt werden zwei rasch rotirende Molecüle, welche mit geringer fortschreitender Geschwindigkeit zusammenstossen, heftig auseinander geschleudert werden, während gleichzeitig ihre Rotationsgeschwindigkeit verringert wird. Aehnlich muss es bei schwingenden Bewegungen vorkommen, dass abwechselnd Energie der äuseren Bewegung (Energie des Molecüls) auf Kosten der Energie der inneren Bewegung (Energie der Bestandtheile) gesteigert wird oder umgekehrt.

Da fortwährend bei der enormen Anzahl von Molecülen und Zusammenstössen derselben in einem Gasquantum bald äussere Energie in innere, bald umgekehrt, verwandelt wird, so muss sich ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen beiden Verwandlungen einstellen, so zwar, dass das Verhältniss der Energie aller fortschreitenden Bewegun-

gen zur Energie aller Bewegungen der Bestandtheile constant bleibt. Jede Vermehrung der einen Energie würde ja eben jene Zusammenstösse häufiger machen, welche die Umsetzung in die andere Energie bewerkstelligen.

Da wir erkannt haben, dass die Temperatur des Gases der Energie der fortschreitenden Bewegung proportional sei, so sind wir berechtigt, auch für die Energie der inneren Bewegungen den Ausdruck Temperatur einzuführen und einfach von Molecültemperatur und Atomtemperatur zu sprechen. Die Temperatur des Gases ist identisch mit der mittleren Temperatur seiner Molecüle. Damit im Gleichgewicht stehend ist dann jene Atomtemperatur, welche dem Mittelwerth der Energie der Bestandtheile entspricht.

Das zuerst von Clausius eingeführte Princip der ungleichen Molecülzustände hat zwar zur Folge, dass die mathematischen Deductionen eine ungemeine Schwierigkeit erhalten, dagegen hat sich gerade dieses Princip als ein ausserordentlich fruchtbares erwiesen, um eine ganze Reihe sonst unerklärlicher physikalischer und chemischer Vorgänge zu erklären. Wir wollen bei der Beschränktheit des Raumes nur ein Beispiel anführen.

Im §. 49, S. 238 und ausführlicher im §. 74, S. 375 haben wir die von Deville so benannte Erscheinung der Dissociation erwähnt, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dass ein Gas oder Dampf bei einer bestimmten Temperatur, auch wenn dieselbe noch so lange erhalten wird, ein Gemisch von zersetzten und unzersetzten Molecülen neben einander enthalten kann. So z. B. enthält der Dampf des Schwefelsäurehydrates bei 345° C. ungefähr die Hälfte seiner Molecüle in unzersetztem Zustande, während die andere Hälfte derselben in wasserfreie Säure und Wasser zerfallen ist. Ich habe in meiner Abhandlung „Beiträge zur chemischen Statik" (Pogg. Ann. CXXXI, p. 55) zuerst gezeigt, dass sich dieses Verhalten durch die Ungleichheit der Molecüle erklären lasse. Von allen Molecülen besitzt nur ein Theil jenen niederen Grad der Energie der Bestandtheile (jene niedere Atomtemperatur), welche einen Zusammenhang derselben möglich macht. Die übrigen, deren Energie der Bestandtheile über eine gewisse Gränze gewachsen war, zerfielen in kleinere Molecüle. Da aber die Molecüle ihre Energievorräthe nicht constant behalten, sondern in Folge der Stösse an einander austauschen, so werden sich stets wieder Theilmolecüle von so geringer Energie vorfinden, dass sie beim Begegnen sich wieder vereinigen und als Ganzes fort existiren können. Es findet also fortwährender Zerfall und gleichzeitig Wiedervereinigung von Molecülen statt. Bei constanter Temperatur halten sich diese Processe das Gleichgewicht. Bei steigender Temperatur überwiegen die Zersetzungen, bei höherer constanter Temperatur tritt wieder Gleichgewicht ein, jedoch das Zahlenverhältniss der zersetzten und unzersetzten Molecüle ist ein anderes geworden. Ueber den weiteren Ausbau dieser Theorie der Dissociation geben ausser der

citirten Abhandlung die Arbeiten von Naumann, Horstmann u. A. Aufschluss. Auch die Massenwirkung, die reciproken Reactionen und verwandte Erscheinungen habe ich mit Hilfe dieses Princips erklärt; die Verfolgung dieses Gegenstandes würde uns hier zu weit in das chemische Gebiet abführen.

Diffusion der Materie, des Moments und der Energie. 115

Die kinetische Gastheorie hat eine Reihe glänzender Bestätigungen erhalten durch die Untersuchungen dreier, zwar ganz verschiedener, aber doch verwandter Erscheinungen, auf deren Darlegung wir leider Verzicht leisten müssen, da die mathematischen Hilfsmittel und der dazu nöthige Raum uns hier fehlen. Der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen wollen wir aber doch versuchen, eine Andeutung über denselben zu geben.

Lagert man in einem Gefässe, am passendsten in einer verticalen Röhre mit einem in der halben Höhe angebrachten Schieber, zwei verschiedene Gase über einander, so vermischen sich dieselben einige Zeit nach Oeffnung des Schiebers, z. B. binnen einer Stunde, mehr oder weniger vollständig. Dies tritt auch dann ein, wenn das leichtere Gas über dem schwereren sich befindet. Durch Verschliessen des Schiebers und nachheriges Analysiren der Gasgemenge kann untersucht werden, wie viel von jedem Gase zu dem anderen übergetreten ist. Dieser Vorgang wird freie Diffusion oder Diffusion im engeren Sinne genannt. Es ist zweckmässig, die Diffusion durch poröse Wände oder durch Oeffnungen durch die Bezeichnungen Transfusion oder Effusion zu unterscheiden. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase gegen einander diffundiren, wird durch eine Zahl, genannt Diffusionsconstante oder Diffusionscoëfficient, ausgedrückt.

Dieselbe ist gleich der Anzahl Cubikmeter Gas, welche durch eine Röhre von 1 m Länge und 1 qm Querschnitt binnen einer Stunde gegen ein zweites Gas hindurchgeht, wenn beide Gase während des Versuchs an der Eintrittsstelle den Partialdruck gleich 1 Atmosphäre, am anderen Ende den Partialdruck gleich Null besitzen.

Diese Diffusion nun wird erklärt durch die fortschreitende Bewegung der Gasmolecüle und es ist den Physikern Maxwell, Clausius und insbesondere J. Stefan gelungen, die von Losschmidt experimentell gefundenen Gesetze mit den theoretischen Folgerungen der Gastheorie in Einklang zu bringen. Losschmidt fand, dass der Diffusionscoëfficient dem Geammtdruck der Gase verkehrt und dem Quadrate der absoluten Temperatur direct proportional und ausserdem vom Moleculargewicht abhängig ist.

Wären bei dem beschriebenen Vorgange die beiden Gase dieselben, so würden ebenfalls Molecüle hin- und herdiffundiren. Die Diffusion fände also ebenfalls statt, aber sie wäre nicht erkennbar, da die Molecüle sich nicht unterscheiden lassen. Die verschiedene materielle Beschaffenheit der Molecüle ist es also, welche gestattet, ihre Bewegung messend

zu verfolgen; daher der Name Diffusion der Materie im Gegensatz zu einem anderen nun zu besprechenden Diffusionsprocesse.

Es ist möglich, bei Anwendung nur Eines Gases den Molecülen der einen Schichte desselben eine Eigenschaft zu ertheilen, welche sie beim Uebertritte in die andere Schichte mit sich führen und welche gestattet, ihre Bewegungen zu studiren. Diese Eigenschaft ist eine horizontale Geschwindigkeit.

Denkt man sich z. B. eine horizontale Luftschichte in horizontaler Richtung bewegt, so werden die in die Nachbarschichten oberhalb und unterhalb übertretenden Molecüle ihre horizontale Geschwindigkeit und damit ihr Bewegungsmoment mit sich nehmen. Andererseits werden die aus den ruhig stehenden Nachbarschichten in die bewegte Luftschichte übertretenden Molecüle daselbst ihre relativ rückläufige Horizontalbewegung behalten. Die Folge hiervon wird dann sein müssen, dass die überdiffundirten bewegten Molecüle durch ihre Stösse gegen die ruhig stehenden dieselben in der nämlichen Richtung in Bewegung setzen und dass andererseits die bewegten Molecüle durch die unter sie hineindiffundirten Molecüle in ihrer horizontalen Bewegung gehemmt resp. verlangsamt werden. Die Luftschichten wirken demnach auf einander ähnlich ein, als wenn sie sich reiben würden, wie etwa zwei Körper mit rauhen Flächen, von denen der eine am anderen vorbeigeschoben wird. Man nennt daher diesen Vorgang die innere Reibung der Gase oder, da es sich dabei um die Uebertragung eines Bewegungsmomentes handelt, die Diffusion des Moments. Gemessen wird die innere Reibung oder wie man auch sagt, die Zähigkeit einer (tropfbaren oder gasförmigen) Flüssigkeit durch den Reibungs- (Zähigkeits-) coëfficienten. Die Bedeutung desselben können wir uns in folgender Weise klar machen.

Wir denken uns eine Flüssigkeit zwischen zwei Horizontalebenen vom Abstande d enthalten. Die untere Gränzebene denken wir uns in Ruhe, die obere mit einer Geschwindigkeit c in paralleler Richtung zur unteren Ebene in Bewegung. Wenn nun die unterste Flüssigkeitsschichte die Geschwindigkeit o, die oberste die Geschwindigkeit c besitzt, so wird nach einiger Zeit durch die Reibung ein stationärer Zustand eintreten, der darin besteht, dass die Geschwindigkeit jeder Schichte ihrem Abstande von der unteren Ebene proportional ist. Die horizontale Kraftcomponente, mit welcher die Flächeneinheiten der beiden Gränzschichten auf einander einwirken, ist dann proportional dem Quotienten $\frac{c}{d}$, sie ist nämlich der Geschwindigkeitsdifferenz direct, dem Abstande verkehrt proportional. Nennen wir diese Kraft f, so ist also

$$f = \mu \frac{c}{d}.$$

Wählen wir $c = 1$ und $d = 1$, so ist $\mu = f$ gleich dem Reibungscoëfficienten. Reibungscoëfficient ist also die Grösse der

Kraft, mit welcher zwei um die Länge Eins von einander abstehende parallele Ebenen vom Flächeninhalte Eins, welche sich mit der Geschwindigkeit Eins an einander vorbeibewegen und deren Zwischenraum von der betreffenden Flüssigkeit ausgefüllt ist, auf einander einwirken.

Messen wir diese Kraft durch die gewöhnliche Einheit der Masse (Gramm) der Länge (Centimeter) und der Zeit (Secunde), so erhalten wir den Reibungscoëfficienten im dynamischen Maasse; man wählt aber auch die Masse der Volumeinheit der Substanz zur Einheit und nennt den so bestimmten Coëfficienten ν den nach kinetischem Maasse gemessenen (Maxwell). Ist s die Dichte, d. h. die Masse der Volumeinheit, so gilt demnach $\mu = \nu s$. So z. B. ist nach Maxwell für Luft von 0^0 $\mu = 0{\cdot}0001878$, das heisst also, wenn im Abstande von 1 cm zwei Ebenen von 1 □cm mit der Geschwindigkeitsdifferenz von 1 cm per Secunde an einander vorbeibewegt werden, so wirken sie durch die Reibung der dazwischen liegenden Luftschichten auf einander mit einer Kraft, welche einem Gramm eine Beschleunigung von 0·0001878 cm verleihen würde.

Die Theorie hat nun ergeben und die Versuche haben es bestätigt, dass der Reibungscoëfficient μ vom Drucke ganz unabhängig, aber der absoluten Temperatur proportional ist. Es folgt daraus, dass ν dem Quadrate der absoluten Temperatur direct, dem Drucke verkehrt proportional sein muss. Die Theorie der inneren Reibung hat auch dazu geführt, die Seite 514 angeführten absoluten Zahlenwerthe der mittleren Weglängen der Molecüle zu erhalten.

Eine dritte Art Diffusion ist die Diffusion der Energie, welche identisch ist mit der Wärmeleitung der Gase. Schichtet man nämlich zwei Gase über einander, deren Molecüle sich nur durch den Werth der Energie ihrer Molecüle, d. i. ihre Temperatur, unterscheiden, so übertragen die hin- und herfliegenden Molecüle ihren Mehr- oder Minderbetrag von Energie und bringen dadurch die Wärmeleitung zu Stande. Es ist mit Hilfe der kinetischen Gastheorie gelungen, auch die hier einschlägigen Gesetze nicht allein zu erklären, sondern dieselben auch vorauszubestimmen, noch bevor sie durch genaue Versuche bestätigt worden sind. Wir kommen auf die Wärmeleitung im nächsten Capitel zu sprechen.

Die drei Arten der Diffusion stehen mit einander in engem Zusammenhange, sie vermitteln den Ausgleich dreier Eigenschaften der Medien: der materiellen Beschaffenheit, der Geschwindigkeit, der Temperatur.

In allen drei Fällen ist es die fortschreitende Bewegung der Molecüle, welche den Ausgleich vermittelt. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ausgleich erfolgt, ist jedesmal proportional der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional der Dichte.

Näheres hierüber findet man in den Originalabhandlungen von Clausius, Maxwell, Losschmidt, Stefan, Boltzmann, O. E. Meyer

und Anderen, so wie in des letzteren Lehrbuch „die kinetische Theorie der Gase“.

116. **Die Wärmebewegung in festen und tropfbarflüssigen Körpern.** Nach Clausius' Theorie (gesammelte Abhandlungen II, S. 236) haben wir uns darüber folgende Vorstellungen zu machen:

„Im festen Zustande ist die Bewegung der Art, dass sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung lässt sich also bei festen Körpern als eine vibrirende bezeichnen. Indess kann sie doch noch von sehr complicirter Art sein. Erstens können die Bestandtheile eines Molecüls unter sich, und zweitens die ganzen Molecüle als solche vibriren und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunktes und in Drehungsschwingungen um den letzteren bestehen. In solchen Fällen, wo äussere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Molecüle auch bleibend in andere Lagen kommen.

„Im flüssigen Zustande haben die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die aus einander treibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniss zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um dieselben ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molecülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, dass die Molecüle dadurch nicht aus einander getrieben werden, sondern sich auch ohne äusseren Druck innerhalb eines gewissen Volums halten.“

Mit dieser Theorie der Aggregatzustände hängt aufs Engste die Erklärung der Uebergänge aus einem Zustand in den anderen zusammen und auch hier spielt die Ungleichheit der Molecüle eine wichtige Rolle. Bezüglich der Verdampfung hat schon Clausius folgende Erklärung gegeben. Durch günstiges Zusammentreffen der molecularen Bewegungen kann an der Oberfläche einer tropfbaren Flüssigkeit eine Anzahl Molecüle fortgeschleudert werden, so dass dieselben als Gasmolecüle auftreten, also sich geradlinig fortbewegen, bis sie irgendwo anstossen. Ist der darüber stehende Raum begränzt, so wird die Anzahl der gasförmig gewordenen Molecüle zunächst immer mehr anwachsen. Ihre Stösse gegen die Wände bringen den „Dampfdruck“ hervor. Aber auch auf die Flüssigkeitsoberfläche werden die Molecüle stossen. Dort werden sie entweder reflectirt, oder zurückbehalten, je nachdem die Grösse der Energie an der getroffenen Stelle gross oder klein ist. Der Vorrath gasförmig

gewordener Molecüle wird nun so lange zunehmen, bis ebenso viele Molecüle in gleicher Zeit von der Oberfläche ausgehen als dahin zurückkehren. Dadurch erklärt sich die Maximalspannkraft der gesättigten Dämpfe sowie der Umstand, dass eine andere über der Flüssigkeit stehende Gasart eine Verdampfung nicht hindern kann (Dalton's Gesetz §. 42). Auch die Seite 203 erwähnte Benetzung der Wände und den Einfluss derselben auf die Spannkraft hat Clausius auf diese Weise erklärt.

Beim Sieden ist der Sachverhalt ein anderer. Da handelt es sich um die Bildung der Dampfblasen innerhalb der Flüssigkeit. Ein durch zufälliges Zusammentreffen günstiger Umstände zuerst entstandener Raum zwischen den bei der Erhitzung lebhafter bewegten Flüssigkeitsmolecülen kann sich nur dann zu einer Dampfblase vergrössern, wenn durch die Stösse die in diesen Raum eingedrungenen gasförmig gewordenen Molecüle auf die umgebenden Flüssigkeitswände der ganze äussere Druck überwunden wird, wobei es dann keinen Unterschied machen kann, woher derselbe stammt. Daher erklärt sich die Abhängigkeit des Siedepunkts vom Drucke, sowie auch die Erscheinung des Ueberhitzens und der Aufhebung der Ueberhitzung durch eingeführte Spuren von gasförmigen Körpern. Es kann nämlich, da die Entstehung des ersten Hohlraums eigentlich eine zufällige Erscheinung ist, die Temperatur über den eigentlichen Siedepunkt steigen, ohne dass ein solcher Hohlraum sogleich entstehen muss. Ist er aber einmal von selbst entstanden, oder künstlich herbeigeführt, so muss sich die Dampfblase rasch vergrössern, da bei Temperaturen über dem Siedepunkte viel mehr Molecüle in den Dampfraum stürzen, als aus diesem in die Flüssigkeit zurückkehren (§. 44).

Gelöste Körper, z. B. Salze, verhindern durch ihre Anziehung das Fortfliegen von Dampfmolecülen. Kommt also gesättigter Wasserdampf mit einer gleich heissen Salzlösung in Berührung, so giebt diese weniger Molecüle ab als sie aufnimmt. Das Gleichgewicht wird also erst dann eintreten, wenn entweder die Anzahl der Dampfmolecüle im Verhältniss zum Raume eine geringere geworden ist, oder wenn man die Temperatur der Salzlösung steigert. Dies erklärt die höhere Siedetemperatur der Lösungen, die geringere Spannkraft ihrer Dämpfe und die Thatsache, dass der von Salzlösungen aufsteigende Dampf ein überhitzter ist (§. 45).

Die Verdampfungswärme erklärt sich durch den Aufwand von Energie. Da nämlich durch die Verdampfung stets diejenigen Molecüle der Flüssigkeit entzogen werden, welche die grösste Energie besitzen, so muss die mittlere Energie der zurückbleibenden geringer werden (abkühlende Wirkung der Verdampfung). Soll dieselbe also auf gleicher Höhe erhalten bleiben, so muss Energie von Aussen (in Form von Wärme) zugeführt werden (§. 46, 47).

Ganz analog verhält es sich beim Schmelzprocess.

Das Schmelzen besteht nach dieser Theorie darin, dass die Molecüle des festen Körpers, welche mit ihrem Schwerpunkt an einen bestimmten Platz gebunden sind, diesen verlassen und eine fortschreitende Bewegung annehmen. Sind alle Molecüle des festen Körpers im gleichen Bewegungszustande, was am ehesten bei krystallisirten reinen Körpern zutreffen wird, so werden sie bei Zufuhr von Energie auch gleichzeitig jenen Temperaturpunkt erreichen, wo sie ihre festen Plätze verlassen d. h. flüssig werden. Sind die Molecüle jedoch momentan mit verschieden grosser Energie ihrer vibrirenden Bewegung behaftet, sind sie unregelmässig angeordnet oder mit Molecülen verschiedener Art vermischt, so ist bei Zufuhr von Energie von Aussen eher wahrscheinlich, dass einige Molecüle vor den anderen die Freiheit erlangen und dass allmälig immer mehrere derselben flüssig werden. Dies wird also bei nicht krystallisirten, bei unreinen resp. gemengten festen Körpern am ehesten der Fall sein.

In der That sind die krystallisirten reinen Körper diejenigen, welche am häufigsten einen normalen, scharf begränzten Schmelzpunkt haben, während die Gemenge meistens erst eine Periode der Erweichung durchmachen, ehe sie vollständig schmelzen (§. 28). Doch auch bei reinen krystallisirten Körpern ist die Temperatur des beginnenden Schmelzens und die der vollendeten Schmelzung nicht ganz dieselbe, selbst beim Eise scheint dies nicht ganz genau der Fall zu sein. Wir nehmen daher an, dass auch in diesem die Molecüle nicht alle gleichzeitig genau denselben Bewegungszustand besitzen. Einige Grade unter Null sind wahrscheinlich alle Eismolecüle fest, d. h. mit ihrem Schwerpunkt an bestimmte Plätze gebunden. Das Eis ist dann hart und zeigt keine Fähigkeit zu Formveränderungen und zum Zusammengefrieren sich berührender Stücke.

Sobald man aber dasselbe nahe zum Schmelzen erwärmt, wird es weich, lässt sich durch allmäligen langandauernden Druck biegen und formen und zeigt ausserdem die Eigenschaft, dass zwei sich berührende Stücke an einander gefrieren. Diese Erscheinung wird die Regelation des Eises genannt.

Man hat dieselbe dadurch erklärt, dass die sich berührenden Eisstücke sich drücken und da durch Drucksteigerung der Schmelzpunkt erniedrigt wird (§. 30), so muss an den gedrückten Stellen das Eis schmelzen, und das so gebildete Wasser muss an den nicht gedrückten Stellen wieder gefrieren. Diese Erklärung passt auf die meisten Experimente, welche man über die Regelation des Eises machen kann, und ist sicher stichhaltig; aber sie ist nach meiner Meinung nicht ausreichend, denn es giebt auch Regelationserscheinungen ohne Drucksteigerung. Diese erklären sich dann folgenderweise: Das dem Schmelzen nahe gebrachte Eis enthält neben festen Molecülen bereits eine Anzahl flüssiger. In Folge der molecularen Bewegungen tauschen die Molecüle aber fortwährend ihre Bewegungszustände, also auch die Agregatszustände gegenseitig aus; so kann es kommen, dass innerhalb einer gewissen Zeit alle

Molecüle des Eises einmal abwechselnd flüssig und wieder fest waren und daher Gelegenheit hatten, ihre Lage zu ändern. Ein in Wasser derselben Temperatur befindliches Eisstück kann deshalb seine Form ändern, ohne dass Temperaturschwankungen stattgefunden haben. Folglich können auch zwei Eisstücke zusammengefrieren, die sich ohne Druck berühren. Diese Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch eine analoge Erscheinung, die ich Rekrystallisation genannt habe und welche an Krystallen von Salzen innerhalb deren gesättigter Lösung zu beobachten ist. Ein Alaunkrystall z. B. ändert seine Gestalt innerhalb seiner gesättigten Lösung, wenn dieselbe auch durch Schneeumgebung aufs Sorgfältigste vor Temperaturänderungen geschützt wird, und mehrere sich berührende Alaunstücke krystallisiren unter solchen Umständen an den Berührungspunkten zusammen.

(Ausführlicheres über diese und verwandte Erscheinungen in meinen Abhandlungen „Neue Theorie der Regelation“ 1869 und „Ueber den weichen Aggregatzustand, Regelation und Rekrystallisation 1876“, Wien. Acad. Ber. Bd. LIX und LXXIII.)

Das Vorhandensein ungleicher Bewegungszustände unter den Molecülen sowohl fester, insbesondere aber flüssiger Körper folgt auch aus den bei diesen auftretenden Dissociationserscheinungen und dem Vorkommen sogenannter reciproker Reactionen. (Vergleiche meine Abhandlungen in Pogg. Ann. Band CXXXI und Jubelband.)

Fünftes Capitel.

Fortpflanzung der Wärme.

---

117 **Allgemeines über geleitete und strahlende Wärme, Experimente über Wärmeleitung.** In diesem Capitel haben wir zwei ganz und gar verschiedene Gegenstände zu behandeln, welche unter sich nur einen äusserlichen Zusammenhang besitzen und nur aus praktischen Rücksichten in herkömmlicher Weise neben einander gestellt werden: die Wärmeleitung und die Wärmestrahlung.

Ist ein warmer Körper mit einem kalten in unmittelbarer Berührung, so geht Wärme aus dem ersteren in den letzteren über und man nennt dieselbe während dieser Bewegung geleitete Wärme. Diese geleitete Wärme ist nun wirklich Wärme und bleibt dieses auch während ihrer Bewegung. Die hierher gehörigen Erscheinungen und Gesetze gehören daher auch zur Wärmelehre. Nicht so ist es mit der Wärmestrahlung. Wir können allerdings die Thatsache constatiren, dass ein heisser und ein kalter Körper, die durch einen dritten Körper von gewisser Beschaffenheit, z. B. durch eine Luftschichte oder auch durch einen leeren Raum, getrennt sind, gegenseitig sich abkühlen und erwärmen, dass der heisse Körper Wärme verliert, der kalte solche gewinnt; allein wir sind nicht berechtigt, anzunehmen, dass dabei die Wärme nie aufgehört habe, das zu sein, was sie war. Im Gegentheile, es folgt aus der Thatsache, dass diese Art der Fortpflanzung der Wärme auch durch den leeren Raum hindurch stattfindet, wo es keine Molecüle giebt, in zwingender Weise der Schluss, dass wir es dabei mit keiner Molecularbewegung, also auch nicht mit „Wärme" zu thun haben, deren Wesen ja eben, wie wir im vorigen Capitel erfuhren, in einer Molecularbewegung beruht. Mit einem Worte, die sogenannte strahlende Wärme ist gar keine Wärme, sie ist, wie wir hören werden, eine aus der Wärme entstandene und auch wiederum in Wärme verwandelbare

Bewegung des Aethers, also eine Erscheinung, welche derjenigen des Lichtes zugehört, und daher consequenter Weise in der Optik abzuhandeln wäre.

Wir wollen uns zunächst mit der Leitung der Wärme beschäftigen. Eine Menge alltäglicher Erfahrungen lehrt uns, dass in Beziehung auf die Leichtigkeit, mit welcher die Wärme in einen Körper übergeht und sich durch seine Masse verbreitet, eine grosse Ungleichheit zwischen verschiedenen Körpern stattfindet; in manchen verbreitet sich die Wärme ausserordentlich leicht, während in anderen die Wärme weniger leicht von einem Theilchen zum anderen übergeht. Ein brennendes Schwefelhölzchen kann man zwischen den Fingern halten, ohne nur eine Temperaturerhöhung des Holzes zu fühlen, die hohe Temperatur des brennenden Endes theilt sich also nicht so leicht der übrigen Masse des Holzes mit, das Holz ist ein schlechter Wärmeleiter; einen gleich langen Metalldraht aber, den man an dem einen Ende glühend gemacht hat, kann man am anderen Ende nicht anfassen, ohne sich zu verbrennen, die Wärme verbreitet sich also leicht von dem glühenden Ende aus durch das ganze Drahtstück; das Metall ist also ein guter Wärmeleiter.

Um zu zeigen, wie ungleich die Fähigkeit verschiedener Körper ist, die Wärme fortzuleiten, kann man den Fig. 264 dargestellten, von Ingenhouss angegebenen Apparat anwenden. In die eine Seitenwand eines Kastens von Blech sind mehrere aus den zu vergleichenden Substanzen verfertigte Stäbchen eingesteckt, welche sämmtlich gleichen Durchmesser haben müssen und sämmtlich mit einer Schicht von Wachs überzogen sind; wenn man nun kochendes Wasser oder heisses Oel in den Kasten giesst, so wird die Wärme auch mehr oder weniger weit in die Stäbchen vordringen und den Wachsüberzug schmelzen. Nehmen wir an, das eine Stäbchen sei von Kupfer, eines von Eisen, ein drittes von Blei, das vierte von Glas, das letzte von Holz, so wird die Wachsschicht des Kupferstäbchens schon vollständig bis ans Ende geschmolzen sein, während bei allen anderen Stäbchen die Schmelzung des Wachses noch nicht so weit vorgeschritten ist; das Kupfer ist also unter diesen fünf Körpern der beste Wärmeleiter. Für das Eisenstäbchen schreitet die Schmelzung des Wachses rascher voran als für das Bleistäbchen, und während das Wachs auf dem Kupferstabe ganz weggeschmolzen ist, ist die Wachsschicht auf dem Glasstabe nur auf eine sehr unbedeutende Strecke geschmolzen, an dem Holzstäbchen ist aber kaum ein Anfang des Schmelzens wahrzunehmen, das Holz ist also in der That unter diesen Körpern der schlechteste Wärmeleiter.

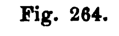
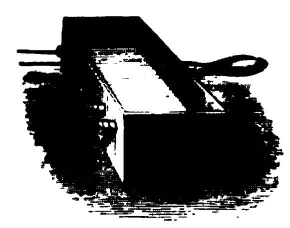


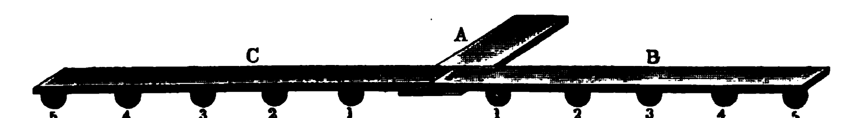
Fig. 264.



Als einfacher Vorlesungsversuch empfiehlt sich nach Tyndall auch der folgende.

Ein Kupferstreifen *B*, Fig. 265, und ein gleich dicker Eisenstreifen *C*

Fig. 265.



sind mit ihren Enden auf dem Kupferstreifen *A* aufgenietet. In gleichen Abständen sind unterhalb der Stäbe steinerne Kugeln mit Wachs angeklebt. Wird nun der Stab *A* erhitzt, so verbreitet sich die Wärme schneller längs des Kupfers als längs des Eisens und es fallen von ersterem mehr Kugeln ab als von letzterem.

Unter allen Körpern sind die Metalle die besten, Asche, Seide, Haare, Federn, Wolle etc., überhaupt die lockereren organischen Körper, die schlechtesten Wärmeleiter.

Im praktischen Leben machen wir von der guten oder schlechten Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Körper zahlreiche Anwendungen. Gegenstände, die man vor Erkaltung schützen will, umgiebt man mit schlechten Wärmeleitern; man umwickelt Bäume und Sträucher im Winter mit Stroh, um sie vor dem Erfrieren zu schützen; unsere Kleider halten warm, weil sie aus schlechten Wärmeleitern verfertigt sind. Um das Eis in unseren Eiskellern zu conserviren, wird es mit schlechten Wärmeleitern umgeben und mit Stroh zugedeckt, um das Eindringen der Wärme von Aussen her zu verhindern.

Ebenso verzögern wir in den feuerfesten Cassen den Zutritt der Wärme, indem wir die hohlen Zwischenräume der doppelten Wände mit Asche ausfüllen.

Wenn wir in einem Zimmer, dessen Gegenstände wie gewöhnlich eine Temperatur weit unterhalb der Körpertemperatur besitzen, nach einander die metallene Thürklinke, die hölzerne Tischplatte und die Polsterung der Möbel betasten, so erscheinen dieselben sehr ungleich warm. Das Metall entzieht uns wegen seiner besseren Wärmeleitung viel mehr Wärme als der schlecht leitende Möbelstoff. Die Luft selbst endlich erscheint uns bei 16° bis 20° C., obwohl sie viel kälter ist als unsere Körperoberfläche, noch ganz behaglich, was sich durch ihr sehr geringes Wärmeleitungsvermögen erklärt. In einem Raume, der auf eine höhere als die Körpertemperatur erhitzt ist, kehren sich diese Erscheinungen um. Metalle erscheinen uns daselbst heisser als schlechte Wärmeleiter. Tyndall berichtet, dass Blagden und Chantrey sich innerhalb eines Backofens ungefährdet einer Temperatur aussetzen konnten, welche den Siedepunkt des Wassers bedeutend überstieg. Hätten diese Männer in demselben Raume Metalle berührt, so würden sie sich sofort Brandwunden zugezogen haben.

Wird einem schlechten Wärmeleiter von geringen Dimensionen, der sich in unmittelbarer Berührung mit einer grösseren Masse eines guten Wärmeleiters befindet, durch eine Wärmequelle hoher Temperatur Wärme zugeführt, so schützt der gute Wärmeleiter den schlechten vor Erreichung einer hohen Temperatur, indem er durch rasches Entführen der Wärme ihre Anhäufung verhindert. Ersetzt man dagegen den guten Wärmeleiter durch einen schlechten, so verschwindet dieser Schutz ganz oder theilweise.

Wickelt man eine glatte Bleikugel in dünnes Papier, so dass dasselbe recht glatt anliegt, so gelingt es bei einiger Vorsicht, die Bleikugel über der Spitze einer Flamme zu schmelzen, ohne dass das Papier verbrannt wird. Wickelt man aber dasselbe Papier über eine Holzkugel, so verbrennt es gleich.

In einem aus geleimtem Papier hergestellten Schächtelchen, das man mit Wasser gefüllt über eine Flamme hält, lässt sich dasselbe leicht zum Sieden bringen. Dass dünne Spähne sich leichter entzünden, als dicke Stücke Holz, beruht auf demselben Grunde. Wir erinnern an das Experiment mit dem feinvertheilten Eisen (§. 77), so wie an die mehrfach beobachtete gefährliche Thatsache, dass Lampenhadern, welche das aufgenommene Oel in fein vertheiltem Zustande der oxydirenden Wirkung der Luft aussetzen, sich durch langsame Oxydation bis zur Entzündung erhitzen können, während dies bei grösseren Oelmassen nicht vorkommt.

Endlich beruht auf dem eben besprochenen Princip eine segensreiche Erfindung des englischen Physikers Davy, die Davy'sche Sicherheitslampe. Um deren Wirksamkeit zu begreifen, schicken wir ein einfaches Experiment mit einem Drahtgeflecht voraus, welches mindestens 50 bis 60 Maschen auf den Quadratcentimeter besitzt. Halten wir ein solches Drahtnetz in eine Gasflamme, Fig. 266, so erscheint letztere wie abgeschnitten. Das Metall entzieht den Flammengasen so viel Wärme, dass sie bis unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt werden. Halten wir das Drahtnetz in den nicht entzündeten Gasstrom, so können wir das Gas oberhalb des Netzes anzünden, ohne dass sich die Flamme unterhalb des Netzes verbreitet, Fig. 267.

Fig. 266.

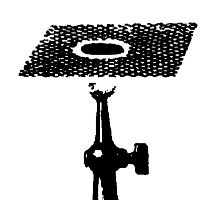
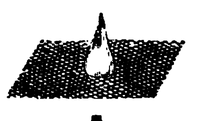


Fig. 267.





Die Davy'sche Sicherheitslampe, Fig. 268 (a. f. S.), ist eine einfache Oellampe, deren Flamme von einem cylindrisch gebogenen Drahtnetz umgeben ist, der obere Theil des Cylinders ist durch einen Deckel von Messingblech geschlossen. Zweckmässiger, weil besser leuchtend, sind solche Lampen, welche im unteren Theile mit Glas und nur im oberen Theile mit Drahtnetz umgeben sind. Durch dieses Drahtnetz pflanzt sich nun die Verbren-

nung nicht nach aussen fort, wenn man auch in eine mit Kohlenwasserstoff beladene Atmosphäre kommt, wie sie sich öfters in Kohlenbergwerken findet, obgleich das ins Innere des Drahtcylinders eingedrungene Gas mit blauer Flamme brennt.

Fig. 268.



Auch zum Betreten solcher Räume, in welchen Dämpfe leicht entzündlicher Flüssigkeiten, wie Aether, Benzin, Petroleum, verbreitet sind, eignen sich diese Sicherheitslaternen. Um ihre Wirksamkeit zu zeigen, giesst man auf den Boden einer grossen Glasglocke, deren nach aufwärts gekehrte Mündung man lose bedeckt hat, einige Tropfen Aether. Stellt man dann die angezündete Sicherheitslampe in dieselbe hinein, so entzündet sich der Aetherdampf nicht, wohl aber erlischt die Lampe. Macht man denselben Versuch mit einem offenen Lichte, so tritt Entzündung des Aetherdampfes ein. Durch Auflegen des Deckels kann man die Flamme rasch ersticken.

118 **Das innere Wärmeleitungsvermögen.** Wir denken uns einen Metallstab an der einen Endfläche einer Wärmequelle von der constanten Temperatur t_1, an der anderen Endfläche der Temperatur t_2 ausgesetzt. Die übrige Oberfläche des Stabes sei von einem vollkommenen Wärmeisolator umgeben. Die Wärme bewegt sich demnach von dem einen Ende gegen das andere und es muss endlich ein stationärer Zustand eintreten, bei welchem jedem Querschnitte des Stabes eine bestimmte von nun an constante Temperatur zukommt. Die Vertheilung der Temperaturen lässt sich in diesem Falle ableiten, wenn man von dem von vorn herein wahrscheinlichen Grundsatze ausgeht, dass die Menge der zwischen je zwei gleich weit abstehenden Querschnitten übergehenden Wärme der Temperaturdifferenz dieser Querschnitte proportional sei. Man sieht leicht ein, dass unter den angenommenen Bedingungen die Temperaturdifferenzen proportional den Längendifferenzen sein müssen, so dass also, wenn wir den Stab in $t_1 - t_2$ gleiche Theile

Fig. 269.

a b a' b'

25° 26° 27° 28° 29° 30°

theilen, für jeden solchen Theil die Abnahme Einen Grad beträgt. Es stelle Figur 269 ein Stück aus dem so eingetheilten Stabe vor; $a\,b$ und $a'\,b'$ sind zwei gleich lange Strecken auf demselben. Würde nun der

Unterschied zwischen den Temperaturen an den Querschnitten a und b grösser sein als bei a' und b', so würde von b nach links mehr Wärme abfliessen, als von b' nach a' zufliesst, es könnte also zwischen b und a' kein stationärer Zustand sein. Ebensowenig könnte der Unterschied der Temperaturen an den Querschnitten a und b kleiner sein als bei a' und b', denn sonst käme es zu einer Stauung der Wärme zwischen b und a'. Die Temperaturdifferenzen bei a und b müssen also denen bei a' und b' gleich sein, und da sich dies von allen Stellen des Stabes ebenso zeigen lässt, so folgt, dass nach Eintritt des stationären Zustandes die Temperaturen proportional den Abständen von dem warmen Ende abnehmen müssen. Wäre also der Stab 1 m lang und würde an den beiden Enden auf den Temperaturen 0° und 100° erhalten, so würde die Temperatur für je 1 cm um 1° abnehmen. Stäbe mit verschiedenem Querschnitte oder aus verschiedenem Materiale würden genau dieselbe Vertheilung der Temperaturen zeigen müssen, immer vorausgesetzt, dass wir alle Wärmeabgabe von den Seitenflächen verhindern. Dagegen würde die Wärmemenge, welche per Minute durch den Querschnitt sich bewegt, verschieden gross sein. Um die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Materialien vergleichen zu können, denkt man sich daher alle auf den gleichen Querschnitt = 1 □cm gebracht und auf 1 cm Längenabstand einer Temperaturdifferenz von 1° ausgesetzt. Die Wärmemenge, welche unter diesen Umständen per Minute durch den Querschnitt geht, wählt man dann als Maass des inneren Wärmeleitungsvermögens. Es ist klar, dass die Wärmemenge mit der Vergrösserung des Querschnitts proportional zunimmt, beträgt daher in einem gegebenen Falle:

der Querschnitt: . . . . . q □Centimeter,
der Abstand der Endflächen: . d Centimeter,
die Temperatur an den Enden: t_1 und t_2,
die Zeitdauer: . . . . . . z Minuten,
das Wärmeleitungsvermögen . k,

so ist die Temperaturdifferenz auf 1 cm Abstand $= \frac{t_1 - t_2}{d}$, mithin die in z Minuten durchgehende Wärme:

$$W = k \cdot z \cdot q \cdot \frac{t_1 - t_2}{d},$$

mithin ist der Coëfficient des inneren Wärmeleitungsvermögens

$$k = \frac{Wd}{zq\,(t_1 - t_2)}.$$

Wählt man d, z, q, $(t_1 - t_2)$ sämmtlich = 1, so ist $k = W$.

Man kann dies in Worten so ausdrücken:

Der Coëfficient des inneren Wärmeleitungsvermögens ist die Wärmemenge, welche per Minute durch den Quer-

schnitt eines Würfels von 1 cbcm Grösse hindurchgeht, wenn zwei gegenüberstehende Flächen eine Temperaturdifferenz von 1° C. besitzen und die übrigen Würfelflächen für die Wärme undurchdringlich sind. Gewöhnlich wird die Wärmemenge W in Grammcalorien gemessen. Wenn man also beispielsweise sagt, für Eisen habe k den Werth 10, so heisst dies, dass durch die Wärme, welche durch den Eisenwürfel von 1 cbcm unter den angegebenen Umständen per Minute durchgeht, 10 g Wasser um 1° erwärmt werden können. Man nennt dieses Maass von k das calorimetrische Maass der Leitungsfähigkeit.

Man setzt aber manchmal auch diejenige Wärmemenge gleich 1, welche die Volumeinheit, also 1 cbcm der untersuchten Substanz um 1° erwärmt. Demgemäss würde man also fragen: um wieviel Grade erwärmt sich der obige Eisenwürfel durch die Wärmemenge, die er unter den gegebenen Umständen per Minute durchlässt? Dieses Maass heisst das thermometrische Maass des Leitungsvermögens. Man erhält offenbar das so gemessene Leitungsvermögen aus dem calorisch gemessenen durch Division mit dem Wasserwerthe des Würfels, d. i. mit dem Producte aus dem specifischen Gewichte und der specifischen Wärme der Substanz.

119 **Aeusseres Leitungsvermögen. Experimentelle Bestimmung des Leitungsvermögens fester Körper.** Die im vorigen Paragraphen gemachte Annahme, dass der Stab nur an den Endflächen den Ein- und Austritt der Wärme gestatte, und längs der übrigen Oberfläche gegen allen Wärmeverkehr geschützt sei, ist in Wirklichkeit nie ganz herzustellen. Angenommen die Umgebung des Stabes habe dieselbe Temperatur t_2, welche an der kalten Endfläche herrscht, so wird von der am warmen Ende eindringenden Wärme ein Theil von der Seitenoberfläche an das umgebende Medium abgegeben werden, und es müssen daher die den weiter abstehenden Schichten zufliessenden Wärmemengen geringer ausfallen. Die Temperaturvertheilung im Stabe wird daher auch eine andere sein müssen als im vorigen Falle. Ja es wird sogar die Temperatur innerhalb jedes Querschnittes des Stabes ungleich sein, da die näher der Oberfläche liegenden Theile kälter sein werden, als die im Innern des Stabes gelegenen.

Die Berechnungen der Wärmebewegung und der Temperaturvertheilung in diesem wie in anderen Fällen sind nur mit Hilfe der höheren Mathematik möglich und wurden durch Poisson, Biot und Fourier ausgeführt. Wir können hier nur von den Resultaten dieser Rechnungen in den einfachsten Fällen Kenntniss nehmen. Zuvor ist noch das äussere Wärmeleitungsvermögen zu definiren.

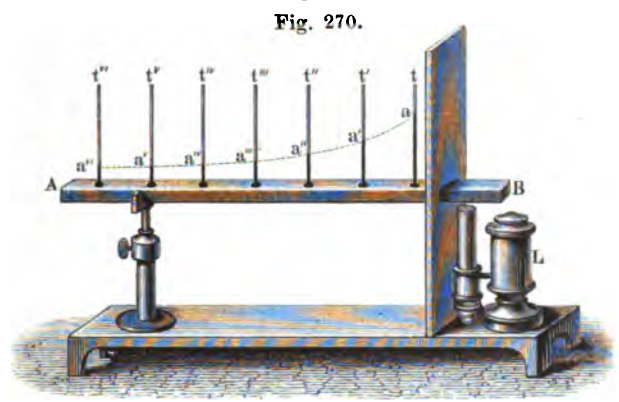
Die Wärmemenge h, welche bei einem Temperaturüberschuss von 1° von der Flächeneinheit (1 □ cm) eines Mediums an das umgebende in der Zeiteinheit (1 Minute) ab-

gegeben wird, heisst man das „Aeussere Wärmeleitungsvermögen“ jenes Mediums gegen das andere.

Von dieser Grösse h muss nun offenbar auch die Vertheilung der Temperaturen in einem langen Stabe abhängen, der an einem Ende über die Umgebungstemperatur erwärmt wird; denn je grösser h, desto weniger Wärme fliesst den entfernten Schichten des Stabes zu.

Diese Abnahme der Temperatur mit der Entfernung von der Wärmequelle übersieht man sehr gut in folgendem von Despretz angestelltem Versuche, Fig. 270. In einer vierseitigen Metallstange, an welcher jede Seite des Querschnitts 21 mm betrug, waren von Decimeter zu Decimeter

Fig. 270.



Löcher von 6 mm Durchmesser und 14 mm Tiefe angebracht. Diese Löcher waren mit Quecksilber ausgefüllt, und in dieses waren die zur Beobachtung der Temperatur dienenden Thermometer eingesenkt. Das eine Ende des horizontal liegenden Metallstabes wurde durch eine Weingeistlampe erwärmt. Es dauerte in der Regel zwei bis drei Stunden, bis die Temperatur des Stabes ihren Gleichgewichtszustand erreicht hatte. Ein Stab von Kupfer gab folgende Resultate:

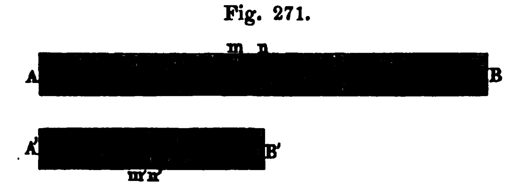
Entfernung der Thermometer von der Wärmequelle	Erhöhung der Temperatur der Thermometer über die Temperatur der umgebenden Luft
100 mm	66·4°
200	46·3
300	32·6
400	24·5
500	18·6
600	16·2

Man sieht hieraus, dass der Temperaturüberschuss jedes folgenden Thermometers im Durchschnitt 1·325 mal geringer ist als für das vorhergehende; wenn also die Entfernungen von der Wärmequelle in arithmetischer Reihe wachsen, so nehmen die entsprechenden Temperaturerhöhungen in geometrischer Reihe ab. Diese Regelmässigkeit der Temperaturabnahme findet jedoch bei schlechteren Wärmeleitern nicht mehr statt.

Nehmen wir an, es gäbe ein anderes Metall, welches die Wärme in einem solchen Verhältnisse schlechter leitet als das Kupfer, dass, wenn man mit einem Stabe von denselben Dimensionen denselben Versuch anstellt, alle Thermometer nur einen halb so grossen Temperaturüberschuss zeigten, so würde offenbar der Temperaturüberschuss eines jeden Querschnittes des schlechter leitenden Stabes gerade eben so gross sein, als der Temperaturüberschuss eines doppelt so weit von der Wärmequelle entfernten Querschnittes im Kupferstabe; und wenn man aus dem schlechter leitenden Metalle einen Stab machte, welcher bei sonst gleichen Dimensionen nur halb so lang ist als der Kupferstab, so würden die Enden beider Stäbe gleiche Temperatur zeigen.

In Fig. 271 möge AB den Kupferstab, $A'B'$ den schlechter leitenden Metallstab von halber Länge darstellen; wenn die Enden A und A' mit einer und derselben Wärmequelle in Berührung sind, so werden nach unserer Voraussetzung die Enden B und B' auch gleiche Temperatur haben, wenn die Temperatur an allen Stellen der beiden Stäbe stationär geworden ist.

Fig. 271.



Nehmen wir an, der Querschnitt n' liege halb so weit von B' als n von B, so werden auch die Temperaturen der Querschnitte n und n' gleich sein; weil aber nB noch einmal so gross ist als $n'B'$, so wird das Ende nB des Kupferstabes in gleicher Zeit doppelt so viel Wärme an die Umgebung ausstrahlen, als das Endstück $n'B'$ des anderen Stabes; in gleichen Zeiten muss also dem Ende nB des Kupferstabes doppelt so viel Wärme zugeführt werden, als dem Ende $n'B'$ des anderen Stabes. Wenn ferner die Länge mn doppelt so gross ist, als $m'n'$, so werden auch die Schichten m im einen und m' im anderen Stabe gleiche Temperatur haben; und wenn in gleichen Zeiten durch das Stück mn des Kupferstabes dieselbe Wärmemenge hindurchginge, wie durch das Stück $m'n'$ des anderen Stabes, so würde das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers offenbar doppelt so gross sein, als das des anderen Metalls. Nun geht aber durch das Stück mn des Kupferstabes in derselben Zeit doppelt so viel Wärme hindurch, als durch das Stück $m'n'$ des anderen Stabes, weil ja das Ende nB des Kupferstabes in gleichen Zeiten doppelt so viel Wärme ausstrahlt als das Ende $n'B'$; folglich

würde für unseren Fall die Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers viermal so gross sein als die des anderen Metalls.

Wenn wir diese Betrachtungsweise allgemeiner machen, so kommen wir zu dem Schlusse, dass für Stäbe verschiedener Metalle von gleichen Dimensionen die Wärmeleitungsfähigkeit sich verhält, wie das Quadrat der Entfernungen von der Wärmequelle, in welchen man unter sonst gleichen Umständen gleiche Temperaturüberschüsse beobachtet.

Es werden sich deshalb auch bei dem auf S. 526 beschriebenen Experimente die inneren Wärmeleitungsvermögen der Metallstäbe verhalten wie die Quadrate der Längen, längs welchen das Wachs abgeschmolzen ist.

Auf diese Weise hat Despretz folgende Verhältnisszahlen für das Wärmeleitungsvermögen der Metalle gefunden:

Gold	1000	Eisen	374
Silber	973	Zinn	303
Kupfer	898	Blei	180

Bei dieser von Despretz und früher schon von Biot in Anwendung gebrachten Beobachtungsmethode muss jedenfalls die häufige Unterbrechung der Continuität der Stangen durch die mit Quecksilber gefüllten Löcher die richtige Vertheilung der Wärme stören. Langberg (Pogg. Annal. LXVI, 1845) suchte diesen Uebelstand dadurch zu vermeiden, dass er die Temperatur des Stabes an verschiedenen Stellen mittelst eines aus Wismuth und Antimon gebildeten Thermo-Elementes bestimmte, welches mit einer kleinen (1·7 mm langen und 0·7 mm breiten) rechtwinklig zur Löthfläche angefeilten Endfläche fest auf den Stab aufgesetzt wurde.

Die Theorie dieser Thermo-Elemente und der Temperaturmessung mit denselben werden wir in der Elektricitätslehre nachtragen. Hier sei also nur vorausnehmend bemerkt, dass durch die Erwärmung der Löthstelle zweier verschiedener Metallstäbe ein galvanischer Strom erzeugt wird, dessen Stärke durch Ablenkung der Magnetnadel eines Galvanometers gemessen wird und dass aus der Stärke dieses Stromes auf die Temperaturerhöhung der Löthstelle geschlossen werden kann.

Das eine Ende der Stange wurde bei den Langberg'schen Versuchen durch kochendes Wasser erwärmt.

Da es schwierig ist, bei dieser Vorrichtung eine stets gleiche Berührung zwischen der Stange und dem Thermo-Elemente zu erzielen, so haben Wiedemann und Franz dem Thermo-Element eine ganz andere, in Fig. 272 (a. f. S.) dargestellte Form gegeben. Auf einer Stahlfeder f ist mittelst einer kleinen Schraube ein Elfenbeinplättchen befestigt, in welchem zwei kleine Messingstücke n und n' eingelassen sind. Auf n ist die mit winkelförmigem Vorsprung versehene Elfenbeinplatte r, auf n' eine eben solche Elfenbeinplatte r' mittelst einer Schraube befestigt. Die zu

untersuchende Stange *s* passt genau zwischen die Vorsprünge von *r* und *r'*. Zwischen den Messingstücken *n* und *n'* war das eigentliche Thermo-Element *a b* ausgespannt, welches aus zwei mit ihren abgeschrägten Enden bei *c* zusammengelötheten, nur 0·4 mm dicken Stücken von Eisen- und Neusilberdraht zusammengesetzt war. Auf den Enden des Thermo-Elementes waren ausserdem die aufgeschlitzten Enden der beiden Kupferdrähte *k* und *l* eingeklemmt, welche die Zuleitung des Stromes zum Galvanometer vermittelten. Man sieht wohl ein, wie dieses Thermo-Element mittelst der Feder *f* fest und stets genau in gleicher Weise an den Stab *s* angedrückt werden konnte.

Fig. 272.



Die Stäbe, mit welchen Wiedemann und Franz experimentirten, waren theils 5, theils 6·2 mm dick; um ihnen gleiches Ausstrahlungsvermögen zu verleihen, waren sämmtliche Stäbe galvanisch versilbert. Die Stellen, an welche das Thermo-Element angelegt wurde, folgten in Zwischenräumen von 5 zu 5 cm auf einander.

Die Erwärmung des Stabes auf der einen Seite geschah gleichfalls durch Wasserdämpfe.

Der Apparat war so eingerichtet, dass sich die zu untersuchenden Stäbe entweder in einem lufterfüllten oder in einem luftleeren Raume befanden. Für beide Fälle ergab sich nahezu die gleiche Leitungsfähigkeit.

Nach diesen Versuchen sind nachfolgende in der letzten Columne der nebenstehenden Tabelle aufgeführte Verhältnisszahlen für die Leitungsfähigkeit verschiedener Metalle gefunden worden.

Die Zahlen nach absolutem Maasse sind nicht direct gefunden, sondern unter Zugrundelegung des Werthes 10 für Eisen, welcher im Mittel von Neumann, Forbes und Angström erhalten worden ist, aus den relativen Werthen der letzten Columne berechnet.

Was nun die stationäre Vertheilung der Temperaturen in einem Stabe betrifft, so hat die mathematische Theorie für den Fall, dass derselbe an dem einen Ende erwärmt werde, dass er ferner so dünn sei, dass die Temperaturen im ganzen Querschnitt gleich angenommen werden dürfen, dass er endlich so lang sei, dass das nicht erwärmte Ende schon keine merkliche Temperaturerhöhung mehr erleidet, folgende Formel ergeben:

$$t = t_0 \, e^{-x \sqrt{\frac{u h}{q . k}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Hierbei bedeuten:

t den Temperaturüberschuss über Umgebung im Abstande x von dem erwärmten Ende,

t_0 den Temperaturüberschuss am erwärmten Ende,

u den Umfang } des Stabes,
q den Querschnitt }
h das äussere } Leitungsvermögen.
k das innere }

Substanz	Inneres Leitungsvermögen	
	Nach absolutem calorimetrischem Maasse	Nach relativem Maasse
Silber	83	100
Kupfer	61	73·6
Gold	44	53·2
Messing	20	23·1
Zink	16	19·0
Zinn	12	14·5
Eisen	10	12·0
Stahl	10	12·0
Blei	7	8·5
Platin	7	8·5
Neusilber	5·3	6·3
Rose's Legirung	2·3	2·8
Wismuth	1·5	1·8

Wenn man an einem Stabe unter den oben angegebenen Bedingungen in den beiden Abständen x_1 und x_2 die Temperaturen t_1 und t_2 beobachtet, so erhält man durch Einsetzen in 1)

$$t_1 = t_0\, e^{-x_1 \sqrt{\frac{uh}{qk}}}, \quad log\, t_1 = log\, t_0 - x_1 \sqrt{\frac{uh}{qk}}\, log\, e$$

$$t_2 = t_0\, e^{-x_2 \sqrt{\frac{uh}{qk}}}, \quad log\, t_2 = log\, t_0 - x_2 \sqrt{\frac{uh}{qk}}\, log\, e,$$

woraus folgt:

$$\sqrt{\frac{uh}{qk}} = \frac{log\, t_1 - log\, t_2}{(x_2 - x_1)\, log\, e} = \frac{log\, t_1 - log\, t_2}{0{\cdot}4343\, (x_2 - x_1)}.$$

Kennt man daher u und q, so erhält man $\frac{h}{k}$.

Hat man zwei sonst gleiche Stäbe von verschiedenem Materiale, bei welchen man das äussere Leitungsvermögen h dadurch gleich macht, dass man beide versilbert, und misst die Abstände x_1 und x_2, für welche $t_1 = t_2$ ist, so erhält man aus 1) die Gleichung:

$$t_0\, e^{-x_1 \sqrt{\frac{u h}{q k_1}}} = t_0\, e^{-x_2 \sqrt{\frac{u h}{q k_2}}},$$

also

$$x_1 \sqrt{\frac{1}{k_1}} = x_2 \sqrt{\frac{1}{k_2}}$$

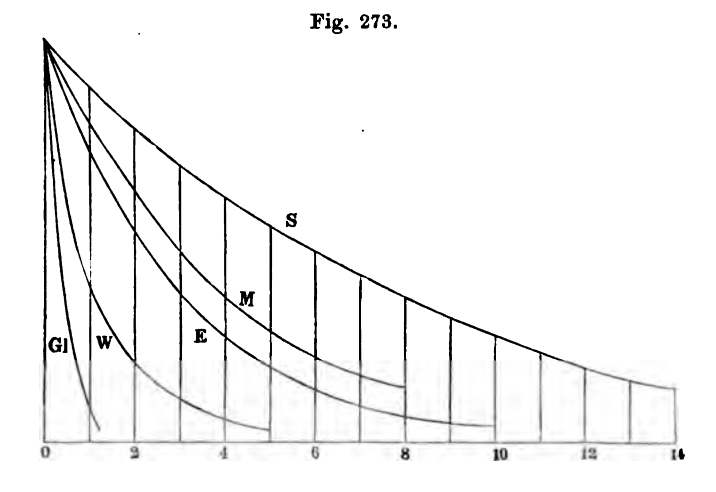
oder

$$\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{k_1}{k_2},$$

das heisst: es verhalten sich die Quadrate der Entfernungen der gleich warmen Stellen, wie die inneren Leitungsfähigkeiten. Diese Beziehung haben wir oben (S. 532) durch eine einfache Betrachtungsweise abgeleitet; sie liegt der Methode von Ingenhouss zur Messung der relativen Leitungsfähigkeiten zu Grunde.

In Figur 273 ist nach Wiedemann und Franz der Temperaturabfall einer Stange von Silber (S), Messing (M), Eisen (E), Wismuth

Fig. 273.



(W) und Glas (Gl) dargestellt, wie er sich ergiebt, wenn das eine Ende sämmtlicher Stangen zu einer gleichen Maximaltemperatur erwärmt ist.

Nach Despretz wäre die Leitungsfähigkeit des Marmors 23, die des Porzellans 12 etc. (Silber gleich 1000). Doch ist die Richtigkeit dieser Werthe sehr zweifelhaft, weil das Gesetz der Temperaturabnahme in schlechten Leitern nicht mehr dasselbe zu sein scheint, wie in besseren. Nach den Curven in Fig. 273 würde sich für die Leitungsfähigkeit des Glases ungefähr der Werth 3 ergeben.

Bestimmungen der absoluten Werthe des inneren Leitungsvermögens sind von Pictet, Forbes, Neumann, Angström nach verschiedenen, mehr oder minder schwierigen Methoden ausgeführt worden.

Wärmeleitung in krystallisirten Körpern. Die ungleiche 120 Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in doppelt brechenden Krystallen, die nach verschiedenen Richtungen ungleiche Ausdehnung durch Erwärmung, welche man in krystallisirten, nicht zum regulären System gehörigen Körpern wahrgenommen hat, liess erwarten, dass die Leitungsfähigkeit solcher Körper für die Wärme gleichfalls nicht nach allen Richtungen dieselbe sei. Senarmont fand diese Vermuthung durch zahlreiche Versuche bestätigt (Pogg. Annal. LXXIV und LXXV). Die zu untersuchenden Krystallplatten waren mit einer dünnen Schicht von Wachs überzogen und wurden von der Mitte aus erwärmt. Die zweckmässigste Erwärmungsmethode bestand darin, dass die Platte in der Mitte mit einem kleinen Loche versehen, auf das etwas conische, gegen 1 mm dicke Ende eines gut leitenden Metalldrahtes (etwa eines Silberdrahtes) aufgesteckt und dann das andere horizontal umgebogene Ende dieses Drahtes durch eine Flamme erwärmt wird. Natürlich muss die Krystallplatte durch einen Schirm vor den Strahlen der Flamme geschützt sein. Die Platten hatten höchstens 38 mm Durchmesser und waren 1 bis 2 mm dick.

Wenn der Wachsüberzug der Platte schmilzt, so zieht er sich auf der Platte zurück, wie wenn er dieselbe nicht mehr benetzte, und bildet einen kleinen Wall, welcher die isothermische Linie der Schmelztemperatur des Wachses so scharf darstellt, dass man nach dem Erkalten die Dimensionen desselben messen kann.

Röntgen hat dieses Verfahren verfeinert, indem er die Platten anhauchte und mit einer erwärmten Spitze berührte. Sobald sich um dieselbe herum eine hauchfreie Figur ausgebildet hatte, bestaubte er die Platte mit Lycopodium, welches an den feuchten Stellen haften blieb und die Figuren viel schärfer messen liess als mittelst des Wachsüberzugs.

Auf Platten von Metall, von Glas, von Krystallen, welche zum regulären Krystallsystem gehören und auf Platten optisch einaxiger Krystalle, welche senkrecht zur Axe geschnitten sind, entsteht auf diese Weise ein Kreis; bei optisch einaxigen Krystallen aber, welche parallel mit der Axe geschnitten sind, bildet sich eine Ellipse, deren grosse Axe meist in der Richtung der Hauptkrystallaxe liegt, mögen die Krystalle nun optisch positiv oder negativ sein. So fällt z. B. sowohl beim Kalkspath als auch beim Quarz die Richtung der grössten Leitungsfähigkeit für die Wärme mit der Säulenaxe zusammen. Die kleine Axe der besprochenen Ellipse verhält sich zur grossen beim Kalkspath wie 1 zu 1·12, beim Quarz wie 1 zu 1·31.

Bei Platten, welche aus optisch zweiaxigen Krystallen gebildet sind, entsteht fast immer eine Ellipse. Auf einer durch Spaltung erhaltenen Gypsplatte erhält man z. B. eine Ellipse, deren kleine Axe sich zur grossen verhält wie 1 zu 1·23. Solche Gypsplatten eignen sich besonders gut zur Wiederholung des Senarmont'schen Versuchs.

Dadurch, dass Platten aus demselben Krystall in verschiedenen Richtungen geschnitten wurden, war es möglich, die Gestalt der isothermischen Flächen zu ermitteln. Das Hauptresultat der Untersuchung Senarmont's war, dass diese isothermischen Flächen bei optisch zweiaxigen Krystallen Ellipsoide mit drei ungleichen Axen sind, welche bei optisch einaxigen Krystallen in Umdrehungsellipsoide, bei homogenen unkrystallisirten Körpern aber und bei Krystallen des regulären Systems in Kugeln übergehen.

Die ausgedehntesten Versuche über Wärmeleitung in Krystallen verdanken wir V. v. Lang (Wien. Acad. Ber. Bd. LIV), sowie Jannetaz (*Annales de chim. et de phys. IV. Ser. T. XXIX*). Aus denselben geht hervor, dass der Charakter der Isothermenfläche meistens mit dem der Wellenfläche des extraordinären Strahls zusammenfällt.

De la Rive und de Candolle haben gefunden und Tyndall, sowie Knoblauch haben es durch neuere Versuche bestätigt, dass das Holz in der Richtung der Fasern die Wärme weit besser leitet als rechtwinklig zu den Fasern. Und zwar ist dieser Unterschied grösser bei den weichen als bei den harten Hölzern. Die Baumrinde leitet die Wärme aber noch weit schlechter als das Holz in der Richtung der geringsten Leitungsfähigkeit.

121 Wärmeleitungsvermögen tropfbarer Flüssigkeiten.

In den Flüssigkeiten verbreitet sich die Wärme meistens durch Strömungen, welche dadurch entstehen, dass die erwärmten Theilchen wegen ihrer geringeren Dichtigkeit immer in die Höhe steigen. Man kann diese Strömungen leicht sichtbar machen, wenn man Sägespäne ins Wasser wirft, welches sich in einem Glasgefässe befindet, und dann von unten her langsam erwärmt, Fig. 274. Man sieht, wie die Strömung in der Mitte aufwärts, an der Seite abwärts gerichtet ist. Wenn man eine Flüssigkeit von oben her erwärmt, so dass das hydrostatische Gleichgewicht nicht gestört wird, so kann sich die Wärme nur in derselben Weise durch die Masse der Flüssigkeit verbreiten, wie dies bei festen Körpern der Fall ist, nämlich durch Leitung, indem die Wärme von einer Schicht zur anderen übergeht. In solchen Fällen verbreitet sich die Wärme aber nur sehr langsam durch die Masse der Flüssigkeit, die Flüssigkeiten sind also sehr schlechte Wärmeleiter.

Fig. 274.



Um sich von der geringen Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten zu überzeugen, kann man den Fig. 275 abgebildeten Versuch anstellen. In

die Seitenwand eines aus dünnem Blech verfertigten Gefässes wird mittelst eines Korkes auf der Seite ein Thermometer eingesetzt und dann das Gefäss so weit voll Wasser gegossen, dass sich die Thermometerkugel 2 bis 4 mm unter dem Wasserspiegel befindet. Giesst man nun heisses Oel auf das Wasser, oder auch etwas Weingeist, den man anzündet, so wird es doch eine geraume Zeit dauern, bis das Thermometer nur um 1° steigt.

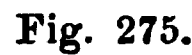


Fig. 275.

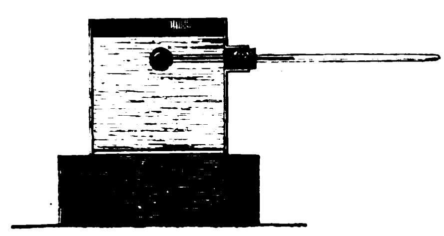


Fig. 276.

Wenn man in ein mit möglichst kaltem Wasser gefülltes Reagenzröhrchen ein Stück Eis wirft, welches mit etwas Draht umwickelt ist, damit es zu Boden sinkt, so kann man in der oberen Hälfte des schräg gehaltenen Röhrchens, Fig. 276, das Wasser mittelst einer Weingeistlampe ins Kochen bringen, ohne dass unten ein merkliches Wegschmelzen des Eises stattfindet.

Despretz hat die Leitungsfähigkeit des Wassers bestimmt, indem er Wassersäulen von 1 m Höhe und 0·2 bis 0·4 m Durchmesser von oben her durch beständige Erneuerung von heissem Wasser erwärmte. Es dauerte ungefähr 30 Stunden, bis die Temperatur der Wassersäule an allen Stellen stabil wurde. Aus diesen Versuchen folgt, dass die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers ungefähr 95mal geringer ist, als die des Kupfers; in der obigen Tabelle müsste also die Leitungsfähigkeit des Wassers durch 9 bis 10 ausgedrückt werden. Wahrscheinlich sind aber diese Zahlen noch viel zu gross.

Neuere Untersuchungen des Wärmeleitungsvermögens sind von Paalzow, Guthrie, Lundquist, Winkelmann an verschiedenen Flüssigkeiten und von Herwig in Quecksilber angestellt worden.

Lundquist fand das Leitungsvermögen von Wasser bei 40° = 0·0933, das der Salzlösungen nahe gleich gross.

Winkelmann fand für Wasser bei 0° bis 20° 0·0924, Alkohol 0·0903, Glycerin 0·0449, für die Salzlösungen höhere Zahlen. Im Allgemeinen haben diese Messungen noch nicht die wünschenswerthe Sicherheit erreicht.

122 **Wärmeleitungsvermögen der Gase.** Die Luft und die Gase überhaupt sind ebenfalls sehr schlechte Wärmeleiter, doch lässt sich ihr Wärmeleitungsvermögen durch Thermometer, die man in verschiedenen Schichten der zu untersuchenden Luftmasse anbringt, wegen der Wärmestrahlung nur schwierig ermitteln. Dass jedoch die Gase überhaupt und die Luft insbesondere schlechte Wärmeleiter sind, geht daraus hervor, dass Körper, welche von allen Seiten von Luftschichten umgeben sind, nur sehr langsam erwärmt und erkaltet werden können, wenn nur der Wechsel der Luftschichten verhindert wird. Dadurch erklärt sich die Wirksamkeit der doppelten Fenster und der doppelten Thüren, um ein Zimmer warm zu halten. Das schlechte Leitungsvermögen lockerer Körper, wie Stroh, Wolle etc., rührt grösstentheils daher, dass die zahllosen Zwischenräume mit Luft ausgefüllt sind.

Die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Gase ist übrigens sehr ungleich, wie dies schon aus den von Dulong und Petit gemachten Beobachtungen hervorgeht, dass ein erhitzter Körper in Wasserstoffgas schneller erkaltet als in atmosphärischer Luft. Für die ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase spricht auch die von Grove zuerst beobachtete Thatsache, dass ein in atmosphärischer Luft galvanisch glühender Platindraht bei gleicher Stromstärke in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas dunkel bleibt. Zur Wiederholung dieses Versuchs kann man sich des Fig. 277 abgebildeten Apparates bedienen, welcher wohl ohne weitere Erklärung verständlich ist. Die eine der Glasröhren enthält Wasserstoff, die andere atmosphärische Luft oder Kohlensäuregas. Die Gase sind durch Quecksilber abgesperrt; a und a' sind zwei vollkommen gleich lange und gleich dicke Platindrähte. Wenn man einen allmälig verstärkten Strom durch diese Drähte hindurchsendet, so kommt zuerst der von Kohlensäure umgebene ins Glühen, während der andere ganz dunkel bleibt. Bringt man bei gesteigerter Stromstärke endlich auch den vom Wasserstoff umgebenen Draht ins Glühen, so ist es doch ungleich weniger intensiv als das Glühen des anderen Drahtes.

Die Wärmeleitung durch Wasserstoffgas hat Magnus (Pogg. Annal. Bd. CXII) auf folgende Art nachgewiesen.

Ein 2 cm weites und 10 cm langes Glasrohr war unten zugeschmolzen und oben luftdicht durch einen Kork verschlossen. In der Mitte des Rohres befand sich das Gefäss eines Thermometers, dessen Röhre durch den Kork hindurchging. Um das Rohr mit verschiedenen Gasen füllen zu können, waren neben dem Thermometer noch zwei enge,

mittelst Hähnen verschliessbare Glasröhren durch den Kork geführt. Diese Vorrichtung wurde nun in einen Glaskolben eingeführt, in welchem Wasser fortwährend im Kochen erhalten wurde, so dass sie ringsum von den Dämpfen des siedenden Wassers umgeben war. Es wurde nun die Zeit beobachtet, welche verging, bis das Thermometer von 20° C. auf 80° oder 90° C. gestiegen war, wenn das Innere des besagten Glasrohrs mit verschiedenen Gasen gefüllt war. Es ergab sich für

	von 20° bis 80°	von 20° bis 90°
Atmosphärische Luft . . .	3·5 Minuten	5·25 Minuten
Wasserstoff	1·0	1·4
Kohlensäure	4·25	6·3
Ammoniak	3·5	5·5

Die ungleich raschere Erwärmung des Thermometers, wenn dasselbe von Wasserstoffgas umgeben ist, kann nur von einer besseren Leitungsfähigkeit dieses Gases für die Wärme herrühren. Der Einfluss der Strömungen, welcher übrigens bei allen Gasen in gleicher Weise wirkt, ist hier auf ein Minimum reducirt, da das Rohr, welches die Gase enthält, ringsum gleichmässig erwärmt wird.

Eine zweite Reihe von Versuchen über die Wärmeleitung durch Gase hat Magnus in folgender Weise angestellt: Auf ein Gefäss *A*, Fig. 278, aus sehr dünnem Glase, 56 mm weit, 160 mm hoch und oben



Fig. 277.

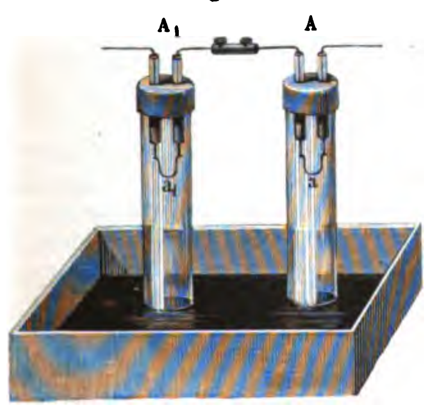


Fig. 278.



geschlossen, ist ein zweites Gefäss *B* aufgelöthet. Das Gefäss *A* ist seitlich mit einem Tubulus *D* versehen, in welchem ein Thermometer luftdicht so eingesetzt ist, dass seine Kugel in der Axe des Gefässes *A* 35 mm unter dem Boden von *B* liegt. Das untere Ende von *A* ist mittelst eines Korkes geschlossen, durch welchen zwei enge mit Hähnen versehene Röhren gehen, die dazu dienen, *A* zu evacuiren und mit

verschiedenen Gasen zu füllen. In das Gefäss *B* wurde kochendes Wasser gegossen und dasselbe dadurch im Kochen erhalten, dass man aus einem Glaskolben, in welchem Wasser siedend erhalten wurde, Wasserdämpfe durch ein Glasrohr einströmen liess.

Die Kugel des Thermometers war durch einen kleinen Schirm *o* gegen directe Bestrahlung von oben geschützt. Die ganze Vorrichtung war in einem weiteren Glasgefässe enthalten, welches Luft von 15° C. enthielt.

Je nach der Gasart, welche in *A* enthalten war, erreichte das Thermometer 20 bis 40 Minuten nach dem Momente, in welchem das heisse Wasser in *B* eingegossen und die Dämpfe in dasselbe eingeleitet worden waren, seinen höchsten Stand, den es dann unverändert beibehielt.

In der folgenden Tabelle ist angegeben, wie hoch das Thermometer über die Temperatur der Luft (15°) stieg, welche das Gefäss *A* umgab, wenn dasselbe verschiedene Gase unter dem beigeschriebenen Druck enthielt.

Atmosphärische Luft . .	759·4 mm	9·6° C.
	11·6	11·7
Sauerstoffgas	771·2	9·6
	10·0	11·6
Wasserstoffgas	760·0	13·0
	11·7	11·8
Kohlenoxydgas	760·0	9·5
	11·0	11·6 u. s. w..

Während der Dauer eines Versuchs wurden der Schirm und die Wände des Gefässes warm und beide theilten dem Thermometer wieder Wärme durch Strahlung und durch Leitung mit, die Temperatur, welche das Thermometer endlich annahm, war also eine complicirte Function der Leitung und der Strahlung, weshalb sie weder das eine, noch das andere genau angiebt. Aus den angeführten Zahlen geht aber hervor, dass jedenfalls bei dem Wasserstoffgas eine Leitung von Schicht zu Schicht, wie bei den Metallen, stattfindet, einmal, weil bei atmosphärischem Drucke der Temperaturüberschuss des Thermometers für Wasserstoffgas bedeutend höher ist, als für alle anderen Gase, dann aber auch, weil dieser Temperaturüberschuss für Wasserstoff mit der Dichtigkeit des Gases wächst, während bei allen anderen Gasen das Gegentheil stattfindet.

Sehr genaue Bestimmungen des Wärmeleitungsvermögens der Gase nach absolutem Maasse verdanken wir J. Stefan (Wien Acad. Ber. 1872, Bd. LXV). Sein Apparat bestand aus zwei in einander gesetzten Cylindern von dünnem Kupfer- oder Messingblech, von denen der innere 6·88 cm Höhe, und 1·85 cm Radius hatte, der äussere so gross war, dass seine Innenfläche überall um 0·2346 cm von der Oberfläche des inneren entfernt stand. Der Deckel des äusseren war abnehmbar und hatte

in der Mitte eine durch einen Kork verschlossene Oeffnung, durch welche ein Glasrohr hindurchging, dessen offenes Ende in einer Tubulatur des inneren Cylinders luftdicht eingekittet war. Das äussere Ende des Glasrohrs ging zuerst vertical aufwärts, dann umbiegend vertical abwärts in eine mit Quecksilber gefüllte Eprouvette. Der innere Cylinder sammt Glasröhre fungirte als ein Luftthermometer. Das zu untersuchende Gas erfüllte den Zwischenraum der beiden Cylinder.

Der Apparat wurde bei Zimmertemperatur in eine Mischung von Schnee und Wasser eingesenkt und dann genau die Zeiten beobachtet, in welchen das Quecksilber im Manometer gewisse Höhen erreichte. Aus letzteren konnten die momentanen Temperaturen der Luft im inneren Cylinder, welche mit der Temperatur der äusseren Oberfläche desselben als identisch angenommen wurden, abgeleitet werden. Die Temperatur des äusseren Mantels war gleich 0^{0}, die Temperaturdifferenz war daher für jeden Zeitmoment bekannt. Ebenso waren die Flächeninhalte der Cylindermäntel, sowie deren Abstand bekannt. Die übergegangene Wärmemenge konnte aus dem Wasserwerthe des inneren Cylinders und der Anfangstemperatur derselben berechnet werden. Aus diesen Daten leitete Stefan das Leitungsvermögen der Luft unter Zugrundelegung der Secunde statt der Minute ab zu

$$k = 0{\cdot}0000558,$$

woraus sich dasselbe für die Minute ergiebt

$$k = 0{\cdot}003348.$$

Oben (§. 120) haben wir für Kupfer $k = 61$, für Eisen $k = 10$ angegeben. Die Luft leitet also ungefähr 8000 mal schlechter als Eisen und 18000 mal schlechter als Kupfer.

Berechnet man das Leitungsvermögen der Luft nach thermometrischem Maasse, so erhält man einen Werth, welcher zwischen jenen des Kupfers und des Eisens liegt.

Wasserstoff leitet nach Stefan siebenmal so gut wie Luft. Die Dichte der Gase hatte keinen merklichen Einfluss auf deren Leitungsfähigkeit.

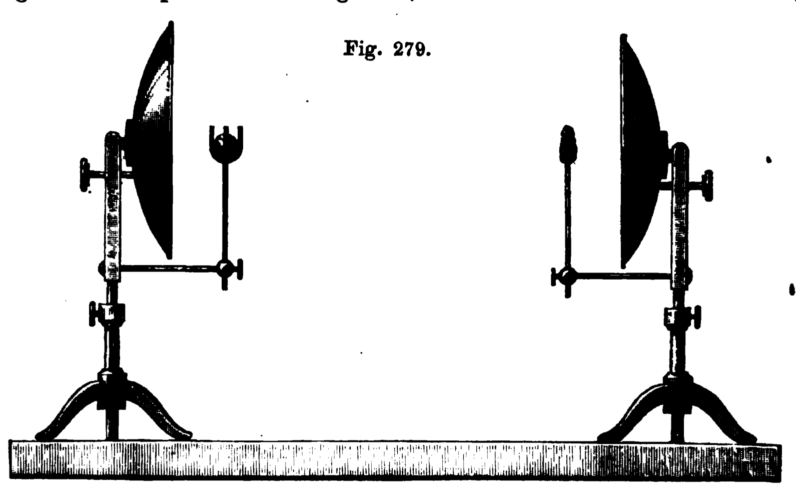
Diese Ergebnisse haben deshalb ein grosses Interesse, weil sie schon früher von Maxwell und Clausius aus der kinetischen Theorie der Gase voraus berechnet worden waren.

123 **Existenz der strahlenden Wärme.** Im Eingange des §. 118 haben wir darauf hingewiesen, dass die Fortpflanzung der Wärme ausser durch Leitung noch auf eine hiervon ganz verschiedene Art stattfinden könne, welche mit der Ausbreitung des Lichtes aufs Nächste verwandt ist. Wir nennen daher diese Wärmefortpflanzung Wärmestrahlung. Die Ausbreitung der Wärme durch Strahlung ist auch durch den leeren Raum hindurch möglich, wie denn die Sonnenwärme den leeren Weltraum hindurch auf unsere Erde gelangt. Unter leerem

Raume verstehen wir dabei freilich nur einen solchen, der keine wägbare Materie enthält, dagegen stellen wir uns vor, dass der Weltenraum mit dem Aether erfüllt sei, dessen Eigenschaften wir in der Lehre vom Licht angegeben haben, und wir schreiben der Wellenbewegung dieses Aethers nicht bloss die Lichterscheinungen, sondern auch die der strahlenden Wärme zu. Die strahlende Wärme hat auch mit dem Lichte das Gemeinsame, dass sie gewisse Körper durchdringt, ohne sie zu erwärmen, sowie das Licht solche durchdringt, ohne sie zu erleuchten. Erst dort, wo die strahlende Wärme aufgefangen und absorbirt wird, tritt Erwärmung ein. So treffen z. B. die Sonnenstrahlen unsere Erde, nachdem sie die ganze Atmosphäre durchdrungen haben; sie erwärmen die Erdoberfläche, während die höheren Regionen der Luft kalt bleiben; die Wärmestrahlen gehen also grösstentheils durch die Atmosphäre hindurch, ohne von ihr absorbirt zu werden. Wenn man sich dem Feuer eines Ofens nähert, so empfindet man eine brennende Hitze, und doch ist die Luft zwischen uns und dem Feuer nicht bis zu einem solchen Grade erwärmt, denn wenn man einen Schirm vorhält, verschwindet diese Hitze augenblicklich, was unmöglich wäre, wenn wirklich die ganze uns umgebende Luftmasse eine so hohe Temperatur hätte. Heisse Körper könnten also nach allen Seiten hin wärmeerregende Strahlen aussenden, welche durch die Luft hindurchgehen, wie die Lichtstrahlen durch durchsichtige Körper.

Wenn man zwei grosse sphärische oder parabolische Hohlspiegel, Fig. 279, von polirtem Messingblech, 5 bis 6 m von einander entfernt,

Fig. 279.



so aufstellt, dass die Axen beider Spiegel in eine Linie zusammenfallen, wenn man alsdann in den Brennpunkt des einen Spiegels ein Stück Zunder, in den Brennpunkt des anderen aber eine fast weissglühende Eisenkugel oder glühende Kohlen bringt, deren Verbrennung man durch

einen Blasebalg lebhaft unterhält, so wird sich der Zunder alsbald entzünden, als ob er mit dem Feuer in Berührung wäre. Dieser Versuch zeigt, dass der glühende Körper Wärmestrahlen aussendet; denn es ist klar, dass der Zunder nicht etwa dadurch angezündet wird, dass die zwischenliegenden Luftschichten allmälig so stark erhitzt worden sind. Bringt man den Zunder aus dem Brennpunkte weg, so wird er nicht mehr entzündet, wenn man ihn auch dem glühenden Körper weit näher bringt.

Bringt man an die Stellen der glühenden Kugel eine Kugel von 300° und an die Stelle des Zunders ein gewöhnliches Thermometer, so wird das Thermometer rasch steigen, also auch die Kugel von 300° sendet Wärmestrahlen aus.

Wenn man die 300° heisse Kugel mit einem Gefässe voll kochenden Wassers oder mit Wasser von 90°, 80° oder 70° vertauscht, so beobachtet man vielleicht gar keine Temperaturerhöhung mehr am Thermometer; dies beweist aber noch nicht, dass die Wände des Gefässes bei dieser Temperatur keine Wärme mehr ausstrahlen, sondern nur, dass hier das gewöhnliche Thermometer nicht empfindlich genug ist. Man muss deshalb empfindlichere Instrumente zu Hilfe nehmen, etwa Rumford's oder Leslie's Differentialthermometer, S. 122, oder Melloni's Thermomultiplicator.

Wenn man in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels, Fig. 279, die eine Kugel eines Differentialthermometers, in den Brennpunkt des anderen aber irgend einen Körper von 1 bis 2 cm Durchmesser bringt, so wird sich zeigen, dass dieser stets Wärme ausstrahlt, sobald seine Temperatur nur etwas die Temperatur der Umgebung übersteigt.

Wenn die Temperatur der Umgebung über 0° ist, so wird ein Stück Eis, in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels gebracht, das Sinken eines Thermoskops veranlassen, welches sich im Brennpunkte des anderen Hohlspiegels befindet. Dies beweist aber nicht, dass eine Kältestrahlung stattfindet; das Thermoskop sinkt, weil es mehr Wärme nach dem Eise ausstrahlt, als es von dem Eise zurückempfängt.

Wenn man des Nachts einen Hohlspiegel gegen den heiteren Himmel richtet, so wird ein Thermometer, welches im Brennpunkte dieses Hohlspiegels sich befindet, sinken müssen, weil es seine Wärme nach dem freien Himmelsraume ausstrahlt, ohne dass von dorther sein Wärmeverlust ersetzt wird.

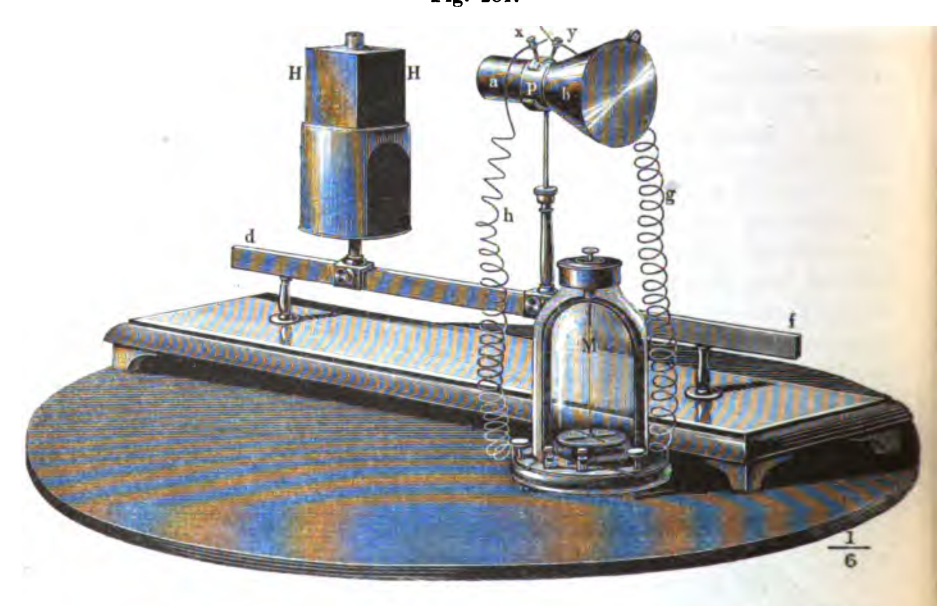
Fig. 280.

Weit empfindlicher als das Differentialthermometer ist Melloni's Thermomultiplicator. Er besteht aus einer thermoelektrischen Säule, Fig. 280, und aus einem sehr empfindlichen Multiplicator. Wir werden diese beiden Apparate in der Elektricitätslehre kennen lernen. Hier sei nur erwähnt, dass die thermoelektrische Säule bei sehr geringer einseitiger Temperaturänderung

einen elektrischen Strom giebt, welcher durch den Multiplicator oder ein anderes Galvanometer gemessen werden kann und so den Grad der Erwärmung ermitteln lässt.

Die Säule ist sorgfältig an beiden Enden mit Russ geschwärzt und mit ihrer Fassung bei *p*, welche bei einigen Instrumenten viereckig ist, wie Fig. 280, bei anderen rund, wie Fig. 281, auf einem Stativ befestigt. Die Hülsen *a* und *b*, welche an die Fassung *p* angesteckt werden, dienen dazu, Luftströmungen und Seitenstrahlungen von der Thermosäule abzuhalten. Während die der Wärmequelle zugewendete Hülse (in Fig. 281 die Hülse *a*) offen ist, muss die abgewendete Hülse (in unserem Falle also *b*) geschlossen sein. Die conische Hülse *b* wird der Wärmequelle zugekehrt, um, wenn es nöthig ist, die Wärmestrahlen mehr zu concentriren. Der zu dieser Thermosäule gehörige Multiplicator *M*, Fig. 281, hat eine astatische Nadel, deren Einrichtung wir in der Lehre vom Magnetismus beschreiben werden. Der nicht gar zu dünne Kupferdraht desselben, welcher eine Gesammtlänge von 7 bis 8 m hat, bildet ungefähr 40 Windungen.

Fig. 281.



Um die Verbindung zwischen der thermoelektrischen Säule und dem Multiplicator herzustellen, dienen die leicht zu verlängernden Drahtspiralen *g* und *h*, welche bei *x* und *y* mit den beiden Enden der thermoelektrischen Säule, bei *m* und *n* mit den Enden des Multiplicatordrahtes in leitender Verbindung stehen. Die geringste Temperaturdifferenz zwischen den beiden geschwärzten Enden der Säule bewirkt nun schon

eine Ablenkung der Nadel, die man auf dem getheilten Kreise ablesen kann.

Man muss hier wohl den anfänglichen Ausschlag von dem eigentlichen Ausschlagswinkel, d. h. von dem Winkel unterscheiden, welchen die neue Gleichgewichtslage der Nadel mit der ursprünglichen Gleichgewichtslage derselben macht. Wenn die Nadel durch die Einwirkung des Stromes aus ihrer ursprünglichen Gleichgewichtslage herausgetrieben wird, so kommt sie in ihrer neuen Gleichgewichtslage mit einer bestimmten Geschwindigkeit an, vermöge welcher sie noch weiter geht; auf dem Rückwege geht die Nadel abermals über ihre neue Gleichgewichtslage hinaus, und so kommt sie erst nach einer Reihe von Schwingungen, welche immer kleiner werden, zur Ruhe.

Um nicht immer warten zu müssen, bis die Nadel zur Ruhe kommt, hat Melloni durch Versuche das Verhältniss zwischen dem ersten und dem definitiven Ausschlage zu ermitteln gesucht, d. h. er bestimmte durch Versuche, wie gross der definitive Ausschlag ist, welcher einem jeden anfänglichen Ausschlage entspricht. Die Kenntniss dieses Verhältnisses, welches natürlich für jeden Apparat besonders ermittelt werden muss, bietet den grossen Vortheil, dass ein jeder Versuch nur 10 bis 12 Secunden dauert, während er mehrere Minuten dauern würde, wenn man warten müsste, bis die Nadel zur Ruhe gekommen ist.

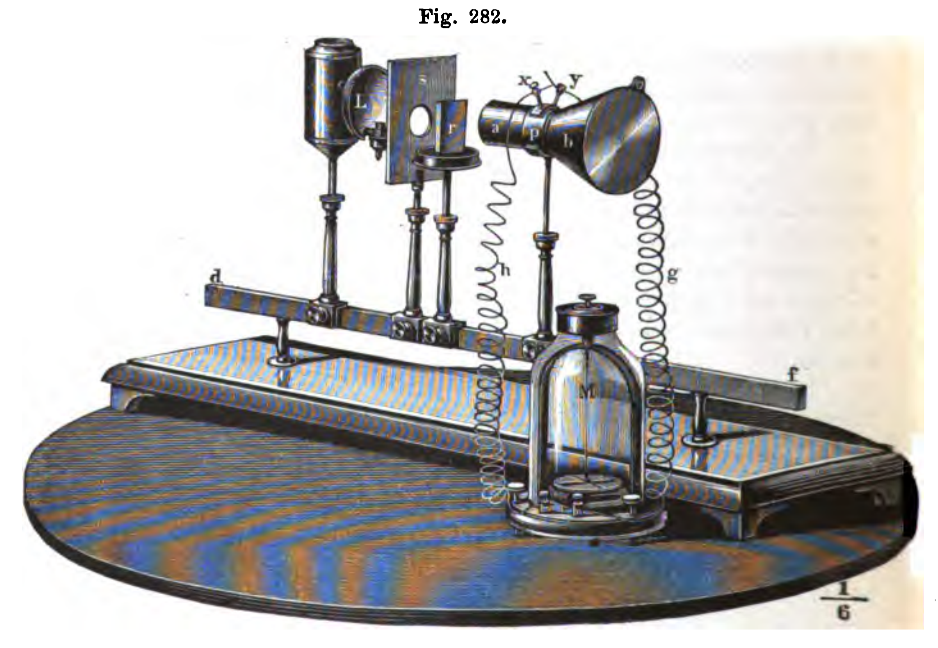
Die Beobachtung des ersten Ausschlages anstatt der neuen Gleichgewichtslage bietet aber noch einen weiteren Vortheil dar. Da es nämlich ziemlich lange dauert, bis die Nadel in ihrer neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe kommt, so dringt unterdessen die Wärme durch Leitung bis zu einiger Tiefe in die Säule ein, und es dauert dann geraume Zeit, bis dieselbe nach dem Aufhören der Strahlung wieder auf ihre ursprüngliche Temperatur erkaltet und so wieder zu einem neuen Versuch brauchbar ist.

Die Beziehung, welche zwischen der Ablenkung der Nadel und der Temperaturdifferenz der Löthstellen der Säule stattfindet, lässt sich zwar nicht auf theoretischem, aber doch auf empirischem Wege ermitteln. Nachdem Melloni gezeigt hatte, dass die Stromstärke einer Säule von Wismuth und Antimon der Temperaturdifferenz der Löthstellen proportional ist, kam es darauf an, zu ermitteln, in welchem Verhältniss die Ablenkung der Nadel zur Stromstärke steht. Zu diesem Zwecke brachte Melloni auf jeder Seite der Säule eine constante Wärmequelle, etwa eine Locatelli'sche Lampe *L*, Fig. 282 (a. f. S.), eine kleine Oellampe mit quadratischem Docht, in solcher Entfernung an, dass die eine für sich allein wirkend eine Ablenkung von etwa 40^0 nach der rechten, die andere aber für sich allein eine Ablenkung von 35^0 nach der linken Seite bewirkte; liess er nun beide Wärmequellen gleichzeitig wirken, so erhielt er eine Ablenkung von 15^0 nach der rechten Seite. Eine Ablenkung von 5^0 zwischen 35^0 und 40^0 entspricht also einer Ablenkung von 15^0, von 0 an gerechnet. Man begreift nun, wie man durch Abänderung

dieses Versuchs eine Tabelle entwerfen kann, deren erste Columne die beobachteten Ablenkungen, die zweite aber die entsprechende Anzahl von Graden enthält, welche man erhalten würde, wenn die Ablenkung stets der Stromstärke proportional wäre, wenn also die Wirkung des Stromes auf die Nadel nicht um so schwächer wäre, je mehr sie abgelenkt ist. Für den Apparat, mit welchem Melloni seine Versuche anstellte, waren die Zahlen in beiden Columnen bis 20° ganz gleich, d. h. bis 20° war die Ablenkung der Nadel der Stromstärke proportional; den beobachteten Ablenkungen 25, 30, 35, 40 und 45° entsprachen aber die Werthe 27, 35, 47, 62 und 83° der zweiten Columne. Ein Strom also, welcher eine Ablenkung von 40° bewirkt, ist 62 mal stärker als ein anderer, welcher nur eine Ablenkung von 1° hervorbringt. Melloni hat jedoch seine Versuche so eingerichtet, dass die Ablenkungen stets kleiner als 30° waren.

Wenn man Melloni's Thermomultiplicator anwendet, so hat man gar keine Hohlspiegel mehr nöthig, um die Wärmestrahlung nach-

Fig. 282.



zuweisen. Wenn man in einer Entfernung von 1 bis 2 Metern die Hand gegen die Oeffnung der Hülse *b* hält, so ist die von ihr ausgehende Wärmestrahlung schon hinreichend, um die Nadel bedeutend abzulenken.

124 **Wärmestrahlungsvermögen der Körper.** Das Vermögen der Körper, die Wärme auszustrahlen, ist sehr ungleich und hängt wesentlich von dem Zustande der Oberfläche ab; im Allgemeinen strahlen

die Oberflächen der weniger dichten Körper unter sonst gleichen Umständen mehr Wärme aus, als die Oberflächen dichter Körper. Die Ungleichheit des Strahlungsvermögens verschiedener Oberflächen hat Leslie folgendermaassen nachgewiesen: Er brachte in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels, Fig. 279, die eine Kugel seines Differentialthermometers und stellte in dem Brennpunkt des anderen Hohlspiegels einen hohlen mit heissem Wasser gefüllten Würfel von Messingblech auf, dessen Seitenlänge 15 bis 18 cm betrug; die eine Seitenfläche dieses Würfels war mit Russ überzogen, die andere polirt; wurde nun die polirte Fläche dem Spiegel zugekehrt, so war die Wirkung auf das Differentialthermometer bei weitem geringer, als wenn man die berusste Fläche dem Spiegel zukehrte; die mit Russ geschwärzte Fläche strahlt also weit mehr Wärme aus als die polirte Metallfläche.

Viel genauere Resultate lassen sich mit dem Thermomultiplicator erzielen. Ein Hohlwürfel *H*, Fig. 281, von Messingblech, dessen Seitenlänge 7 bis 8 cm beträgt und welcher mit heissem, durch eine Weingeistlampe auf constanter Temperatur gehaltenem Wasser ungefähr zu $\frac{3}{4}$ gefüllt ist, steht auf einer cylindrischen Hülse von Messingblech, welche zur Aufnahme der Weingeistlampe dient und deren obere Fläche bis auf einen ringförmigen Rand durchbrochen ist, so dass die Flamme der Weingeistlampe den Boden des Würfels bespülen kann. Die Thermosäule wird in der Art aufgestellt, wie Fig. 281 zeigt, und zwar so, dass die Mitte des Würfels und die Mitte der Thermosäule in gleicher Höhe liegen. Die Seitenflächen des Würfels waren bei den von Melloni angestellten Versuchen auf verschiedene Weise präparirt, nämlich eine mit Russ, eine mit Bleiweiss, eine mit Tusch überzogen und eine polirt. Je nachdem die eine oder die andere Seitenfläche der Thermosäule zugekehrt ist, sind die Ablenkungen der Nadel sehr ungleich; aus den beobachteten Ablenkungen ergiebt sich dann ohne weiteres das Verhältniss, in welchem die Emissionsfähigkeit der verschiedenen Flächen zu einander steht. Auf diese Weise wurde das Ausstrahlungsvermögen folgender Körper bestimmt:

Kienruss	100	Tusch	85
Bleiweiss	100	Gummilack . . .	72
Hausenblase . . .	91	Metallfläche . .	12

Wenn man also mit 100 das Ausstrahlungsvermögen des Kienrusses bezeichnet, so ist das Ausstrahlungsvermögen einer polirten Metallfläche gleich 12, also nur $\frac{12}{100}$ von dem der Kienrussfläche.

Melloni hat gezeigt, dass das Strahlungsvermögen eines und desselben Metalls von seiner Dichtigkeit abhängt; denn eine gegossene Platte strahlt mehr Wärme aus, als eine gehämmerte und gewalzte. Wenn man die Oberfläche einer gehämmerten polirten Metallplatte ritzt, so wird ihr Strahlungsvermögen erhöht, weil durch das Ritzen weniger

dichte Stellen blossgelegt werden; eine solche Erhöhung des Strahlungsvermögens durch Ritzen tritt bei gegossenen und ohne Druck polirten Metallplatten nicht ein, ja bei solchen wird sogar das Strahlungsvermögen etwas vermindert, weil beim Ritzen immer ein geringer Druck ausgeübt, also die Dichtigkeit an einigen Stellen des Metalls etwas vergrössert wird.

Bei solchen Körpern, deren Dichtigkeit durch Druck nicht geändert werden kann, wie Marmor, Glas etc., hat das Ritzen der Oberfläche gar keinen Einfluss auf das Strahlungsvermögen.

125 **Verhalten der Körper gegen Wärmestrahlen.** Die Wärmestrahlen, welche einen Körper treffen, können entweder

1) in seine Masse eindringen oder
2) an seiner Oberfläche zurückgeworfen werden.

Die in einen Körper eindringenden Strahlen können nun aber entweder von demselben absorbirt und in fühlbare Wärme verwandelt werden, oder sie können, ohne eine Erwärmung in demselben zu bewirken, durch denselben hindurchgehen, wie die Lichtstrahlen durch durchsichtige Körper.

Ein Beweis für die Absorption der Wärmestrahlen wird schon durch den auf S. 544 besprochenen Versuch mit den Hohlspiegeln geliefert; die Temperaturerhöhung des in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels gebrachten Körpers ist lediglich die Folge davon, dass er die auf ihm concentrirten Strahlen absorbirt. Dass dies Absorptionsvermögen mehr oder weniger allen festen und flüssigen Körpern zukommt, geht schon daraus hervor, dass alle, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, eine Temperatur annehmen, welche höher ist als die Temperatur der umgebenden Luft.

Das Absorptionsvermögen ist nicht für alle Körper gleich, was schon daraus hervorgeht, dass sie nicht gleiches Emissionsvermögen haben; denn eine Oberfläche, welche leicht Wärmestrahlen aussendet, muss umgekehrt auch die Fähigkeit haben, diese Strahlen einzusaugen. Die Ungleichheit des Absorptionsvermögens lässt sich schon durch einen einfachen Versuch zeigen: Man setze nur ein Thermometer, dessen Kugel geschwärzt ist, den Sonnenstrahlen aus, so wird es weit höher steigen als ein anderes, dessen Kugel nicht geschwärzt ist; die geschwärzte Oberfläche der einen Thermometerkugel absorbirt also offenbar mehr Wärmestrahlen als die glänzende Oberfläche der anderen.

Die von einem Körper absorbirten Wärmestrahlen sind es also, welche ihn erwärmen; wenn demnach ein Körper durch Wärmestrahlung möglich stark erwärmt werden soll, so muss man ihn mit einem Ueberzuge versehen, welcher die Wärmestrahlen stark absorbirt; man überzieht deshalb auch alle Thermoskope, welche dazu dienen sollen, die Wirkungen der Wärmestrahlen recht deutlich zu machen, die Kugeln der Differential-

thermometer, die beiden Enden der thermoelektrischen Säule etc. mit Russ, weil dieser unter allen bekannten Körpern das stärkste Absorptionsvermögen hat.

Wir haben oben gesehen, dass metallische Oberflächen nur ein sehr geringes Emissionsvermögen besitzen, und daraus folgt, dass sie die Wärmestrahlen auch nur in einem sehr geringen Maasse zu absorbiren im Stande sind.

Weiter unten, wenn wir die ungleiche Natur der verschiedenen Wärmestrahlen werden kennen gelernt haben, wird von dem Absorptionsvermögen noch ausführlicher die Rede sein.

Was die Zurückwerfung der Wärmestrahlen an die Oberfläche der Körper betrifft, so werden sie wie die Lichtstrahlen entweder regelmässig reflectirt oder unregelmässig zerstreut, diffundirt.

Die Reflexion der Wärmestrahlen findet ganz nach denselben Gesetzen statt, wie die der Lichtstrahlen, d. h. der Reflexionswinkel ist dem Einfallswinkel gleich; dies geht schon aus den Versuchen mit den Hohlspiegeln hervor, da ja die Brennpunkte für die Wärmestrahlen mit denen der Lichtstrahlen zusammenfallen.

So wie an der Oberfläche eines nicht ganz vollständig polirten Körpers Lichtstrahlen nach allen Seiten unregelmässig zerstreut werden, so erleiden auch die Wärmestrahlen an der Oberfläche der meisten Körper eine Diffusion. Man kann sich davon durch folgenden Versuch überzeugen. Man lasse durch eine Oeffnung in den Laden eines dunkeln Zimmers Sonnenstrahlen auf eine der Oeffnung gegenüberliegende Wand fallen, so wird der erleuchtete Fleck derselben, welcher von allen Seiten her sichtbar ist, weil er das Sonnenlicht nach allen Seiten hin zerstreut, auch die Wärmestrahlen unregelmässig zerstreuen, also nach allen Seiten hin Wärmestrahlen aussenden, als ob er selbst eine Wärmequelle wäre. Diese Diffusion der Wärmestrahlen wird sichtbar, wenn man dem hellen Flecke die thermo-elektrische Säule zukehrt; man erhält einen Ausschlag der Nadel, welchen Winkel die Axe der gegen den diffundirenden Fleck gerichtete Thermosäule auch mit der Ebene der diffundirenden Wand machen mag; die Wirkung kann also nicht von einer regelmässigen Reflexion herrühren; dass sie aber auch nicht die Folge einer Erwärmung der von den Sonnenstrahlen beschienenen Stelle der Wand ist, geht daraus hervor, dass die Nadel auf der Stelle wieder auf Nullpunkt der Theilung zurückgeht, sobald man die Oeffnung im Laden verschliesst.

Auch von der Diffusion der Wärmestrahlen wird weiter unten noch ausführlicher die Rede sein.

Fähigkeit der Körper, Wärmestrahlen durchzulassen. 126

Dass feste Körper Wärmestrahlen in derselben Weise durchlassen können, wie durchsichtige Körper die Lichtstrahlen, geht schon daraus hervor, dass man im Stande ist, brennbare Körper zu entzünden, wenn man

sie in den Brennpunkt einer den Sonnenstrahlen ausgesetzten Linse hält. Genauere Untersuchungen wurden erst durch die thermo-elektrische Säule möglich und Melloni hat mit Hilfe derselben eine Reihe höchst wichtiger Untersuchungen über den Durchgang der Wärmestrahlen durch verschiedene Körper angestellt.

Diejenigen Körper, welche die Wärmestrahlen aufhalten, wie die undurchsichtigen Körper die Lichtstrahlen, nennt Melloni **atherman**; solche Körper hingegen, welche sich gegen die Wärmestrahlen verhalten, wie die durchsichtigen Körper gegen die Lichtstrahlen, nennt er **diatherman**. Die Luft ist also ein diathermaner Körper, und wir werden sogleich sehen, dass auch sehr viele feste und flüssige Körper, wenn auch in sehr ungleichem Maasse, diatherman sind.

Die Versuche über den Durchgang der Wärmestrahlen wurden mit dem schon oben beschriebenen Apparate, Fig. 283, angestellt, welcher

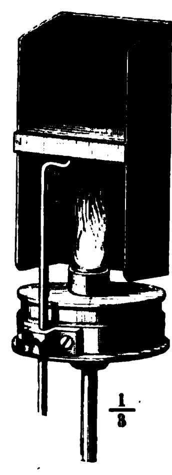
Fig. 283.



in der Figur gerade so abgebildet ist, wie er zu diesen Versuchen zusammengestellt werden muss; als Wärmequellen dienten entweder die Locatelli'sche Lampe *L*, oder eine Spirale von Platindraht, welche durch eine Alkoholflamme rothglühend erhalten wurde, oder ein geschwärztes, in Fig. 284 von der Rückseite gezeichnetes Kupferblech, dessen Temperatur durch eine Weingeistlampe auf ungefähr 400° erhöht wird, oder endlich der schon besprochene mit heissem Wasser gefüllte Hohlwürfel *H*, Fig. 281. Diese constanten Wärmequellen wurden der

Reihe nach auf die Schiene *df*, Fig. 283, gesetzt. Zwischen der Wärmequelle und der Thermosäule wurde dann zunächst ein Schirm *s* mit einer Oeffnung angebracht, welche nur ein begränztes Strahlenbündel auf die Thermosäule fallen lässt, und hinter dieser Oeffnung dann eine Platte *r* von der zu untersuchenden Substanz aufgestellt.

Fig. 284.



$\frac{1}{8}$

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Die Wärmequelle wurde in eine solche Entfernung gebracht, dass sie ohne Zwischenplatte eine Ablenkung der Nadel bis auf 30° hervorbrachte; wurden nun die Wärmestrahlen durch eine bei *r* aufgestellte Platte des zu untersuchenden Körpers aufgefangen, so ging die Nadel bald mehr, bald weniger zurück, und so ergab sich, dass gleich dicke und gleich durchsichtige Platten verschiedener Körper nicht gleiche Mengen strahlender Wärme durchlassen. Bewirkt z. B. die freie Strahlung der Wärmequelle eine Ablenkung von 30°, so wird die Nadel auf 28° zurückgehen, wenn man eine 3 bis 4 mm dicke Steinsalzplatte bei *r* aufstellt, während eine gleich dicke Quarzplatte die Nadel auf 15° bis 16° zurückgehen macht; das Steinsalz lässt also die Wärmestrahlen bei weitem besser durch als der Bergkrystall. Manche weniger durchsichtige Körper lassen sogar die Wärmestrahlen besser durch als andere, die ganz durchsichtig sind. Während z. B. eine ganz durchsichtige Alaunplatte die Ablenkungen der Nadel von 30° auf 3° bis 4° reducirt, bringt eine noch weit dickere Platte von Rauchtopas die Nadel nur auf 14° bis 15° zurück. Ja manche fast ganz undurchsichtige Körper, wie schwarzes Glas und schwarzer Glimmer, lassen noch ziemlich viel Wärmestrahlen durch.

Aus den beobachteten Ablenkungen ergeben sich folgende Werthe für die Fähigkeit verschiedener Körper, die Wärmestrahlen durchzulassen. (Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

Wo die Dicke der Platte nicht bemerkt ist, betrug sie 2·6 mm.

Die Betrachtung dieser Tabelle führt uns zu sehr wichtigen Folgerungen; wir sehen, dass das Steinsalz die Strahlen aller Wärmequellen mit gleicher Leichtigkeit durchlässt, was bei allen anderen angeführten Substanzen nicht der Fall ist. Wir sehen z. B., dass eine Flussspathplatte 78 Procent der Strahlen durchlässt, welche von der Locatelli'schen Lampe kommen, aber nur 33 Procent der Wärmestrahlen, welche von einer berussten, bis zu 100° erwärmten Metallfläche ausgestrahlt werden. Das schwarze Glas lässt die Wärmestrahlen der Locatelli'schen Lampe und der glühenden Platinspirale fast gleich gut durch, von der ersten Quelle nämlich 26, von der zweiten 25 Procent; es lässt gar keine der Wärmestrahlen durch, welche von der vierten, und nur 12 Procent der Strahlen, welche von der dritten Wärmequelle kommen.

Namen der Körper	Locatelli'sche Lampe	Glühende Platinspirale	Geschwärztes bis zu 400° erwärmtes Messingblech	Geschwärztes bis zu 100° erwärmtes Messingblech
Freie Strahlung der Wärmequelle	100	100	100	100
Steinsalz	92	92	92	92
Flussspath, klar, farblos	78	69	42	33
Kalkspath	39	28	6	0
Spiegelglas	39	24	6	0
Bergkrystall	38	28	6	0
Gyps, krystallisirt	14	5	0	0
Citronensäure	11	2	0	0
Alaun	9	2	0	0
Schwarzes Glas, 1 mm dick . . .	26	25	12	0
Schwarzer Glimmer, 0·9 mm dick	20	20	9	0
Eis	6	0	0	0

Aus diesen Versuchen geht nun klar hervor, dass die Wärmestrahlen, welche von den verschiedenen Wärmequellen kommen, nicht gleicher Natur sind; denn sonst müsste jeder Körper die Strahlen aller Wärmequellen in gleichem Verhältnisse durchlassen. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob die Fähigkeit der Körper, die Wärmestrahlen durchzulassen, von der Temperatur der Wärmequellen abhängig sei. Nach Knoblauch's Versuchen (Pogg. Annal. LXX) ist dies jedoch entschieden nicht der Fall. Von den Wärmestrahlen, welche von der berussten Fläche eines Leslie'schen Würfels ausgingen, liess stets

eine Glasplatte . . . 0·3
eine Gypsplatte . . . 0·25
eine Alaunplatte . . . 0·1

durch, obgleich die Temperatur des Würfels zwischen 20° und 100° variirte. Dagegen fand Knoblauch, dass die durchgelassene Wärmemenge sofort zunahm, wenn die Wärmequelle leuchtend wurde. So liessen z. B. die oben erwähnten Substanzen die Wärmestrahlen einer Argand'schen Oellampe verhältnissmässig besser durch, als die einer Wasserstoffflamme, obgleich letztere eine weit höhere Temperatur hatte. Wir werden weiter unten sehen, worin die Unterschiede der von verschiedenen Quellen ausgehenden Wärmestrahlen bestehen.

Wenn man mit 100 die Intensität der Wärmestrahlen bezeichnet, welche auf eine Steinsalzplatte fallen, so ist die Intensität der durch-

gelassenen Strahlen nach unserer Tabelle 92, oder genauer 92·3, der Rest der auffallenden Strahlen, welcher nicht durch die Platte hindurchgeht, ist 7·8 oder ungefähr $\frac{1}{13}$ der einfallenden Strahlen, dieser Rest kann nun entweder absorbirt, oder an den beiden Oberflächen der Steinsalzplatte rechtwinklig reflectirt worden sein; in der That findet nur das Letztere, d. h. im Steinsalz findet gar keine merkliche Absorption der Wärmestrahlen statt. Zu diesem Schlusse ist man schon dadurch berechtigt, dass die Dicke einer Steinsalzplatte gar keinen Einfluss auf die Quantität der durchgelassenen Wärmestrahlen ausübt; eine Steinsalzplatte von 1 mm Dicke lässt die Wärmestrahlen nicht besser durch, als eine andere, welche mehrere Centimeter dick ist.

Dieser Schluss wird durch folgende Versuche zur Gewissheit.

Bringt man einmal eine 8 mm dicke Glasplatte, dann aber sechs Glasplatten von derselben Glassorte in den Apparat, welche zusammen 8 mm dick sind, so verhält sich die Menge der Wärmestrahlen, welche die eine Platte durchlässt, zu der, welche durch die sechs Platten geht, wie 23 zu 15. In beiden Fällen ist der Verlust durch Absorption ganz derselbe; wenn also das System von sechs Platten weniger Wärmestrahlen durchlässt, so kann dies nur eine Folge der mehrfachen Reflexionen sein. Weil die Absorption in der einen dicken Platte dieselbe Wirkung ausübt, wie in sechs dünnen, so kann man sie ganz unberücksichtigt lassen, man kann annehmen, sie sei gleich Null, oder auch, es wären nur Strahlen von einer solchen Wärmefärbung eingefallen, dass sie gar nicht vom Glase absorbirt werden; bezeichnen wir unter dieser Voraussetzung mit 1 die Intensität der einfallenden Strahlen, mit r den durch die Reflexion an den beiden Oberflächen hervorgebrachten Verlust, so ist die Intensität der Wärmestrahlen, welche durch eine Platte durchgehen, $1 - r$; die Intensität der Wärmestrahlen, welche die sechs Platten durchlaufen haben, wird demnach $(1 - r)^6$ sein. Die Wärmemenge, welche durch eine Platte hindurchgeht, verhält sich demnach zu der, welche die sechs Platten durchlassen, wie $1 - r$ zu $(1 - r)^6$ oder wie 1 zu $(1 - r)^5$. Nach dem Versuche verhalten sich aber diese Wärmemengen wie 23 zu 15, wir haben also

$$23 : 15 = 1 : (1 - r)^5,$$

und daraus folgt $(1 - r)^5 = 0·65217 \ldots$ also $1 - r = 0·018$ und $r = 1 - 0·918 = 0·082$. Aus diesem Versuche ergiebt sich also für den Verlust durch Spiegelung an den beiden Flächen einer Glasplatte 8·2 Procent, also sehr nahe gleich dem entsprechenden Werthe für Steinsalz. Man kann daraus folgende Schlüsse ziehen: 1) das Steinsalz lässt die Wärmestrahlen ohne merkliche Absorption durch; 2) die rechtwinklige Reflexion an der ersten und zweiten Oberfläche einer Platte von Steinsalz, Glas oder Quarz beträgt nur $\frac{1}{13}$ der einfallenden Wärmestrahlen.

Die Metalle gelten im Allgemeinen als atherman. Knoblauch hat aber gezeigt, dass ganz dünne Schichten von Gold, Silber und Platin, welche bekanntlich Lichtstrahlen von bestimmter Farbe durchlassen, auch Wärmestrahlen den Durchgang gestatten, dass also auch wenigstens diese Metalle, wenn auch nur im geringen Grade, diatherman sind (Pogg. Annal. Bd. CI).

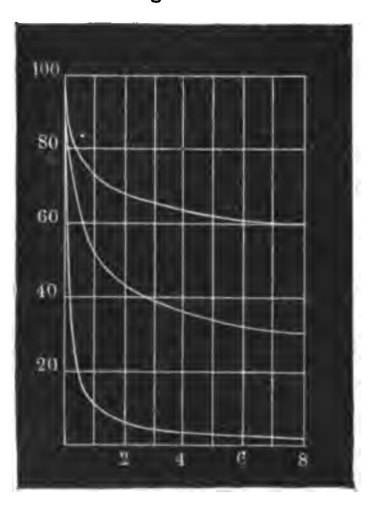
127 **Einfluss der Dicke diathermaner Platten auf die Durchlassung der Wärmestrahlen.** Wir haben gesehen, dass das Steinsalz keine merkliche Absorption auf die Wärmestrahlen ausübt, wenigstens wenn die Platten nur 3 bis 4 cm dick sind; das Steinsalz ist aber auch unter allen festen und flüssigen Körpern der einzige vollkommen diathermane; alle anderen absorbiren mehr oder weniger Wärmestrahlen. Die Grösse der Absorption hängt aber nicht allein von der Natur der Wärmequelle, sondern auch von der Dicke der Platte ab.

Die Tabelle (a. f. S.) enthält die Resultate, welche in dieser Hinsicht für Glas, durchsichtigen Bergkrystall, Rauchtopas, Rüböl und destillirtes Wasser beobachtet wurden.

Nicht alle Zahlen dieser Tabelle sind das unmittelbare Resultat des Versuchs, weil es nicht immer möglich war, Platten zu erhalten, welche genau $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{2}$, $\frac{3}{2}$ etc. mm dick waren; die Zahlen, welche diesen Dicken entsprechen, wurden durch Interpolation aus den benachbarten beobachteten Werthen abgeleitet.

Das Rüböl wurde, um es dem Versuche zu unterwerfen, in einen Behälter gegossen, welcher auf beiden Seiten mit Steinsalzplatten begränzt war. Wenn die Dicke der Oelschicht mehr als 3 mm betrug, so war es gleichgiltig, ob sie zwischen Glasplatten oder zwischen Steinsalzplatten eingeschlossen war.

Fig. 285.



Nachdem ermittelt worden war, dass reines Wasser ebenso wirkt, wie Salzwasser, war es leicht zu erkennen, dass eine Wasserschicht denselben Effect hervorbringt, mag sie nun zwischen Glasplatten oder zwischen Steinsalzplatten eingeschlossen sein.

Man sieht, dass die fünf Körper die Absorption bei einer Dicke von $\frac{1}{2}$ mm schon sehr beträchtlich und dass sie am bedeutendsten ist für die Strahlen dunkler, am unbedeutendsten aber für die Strahlen der zugleich am hellsten leuchtenden Wärmequellen.

Dicke in Millimetern	Glas von St. Gobin			Durchsichtiger Bergkrystall			Rauchtopas			Rüböl		Destillirtes Wasser	
	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin	Kupfer von 400°	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin	Kupfer von 400°	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin	Kupfer von 400°	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin
0·5	77·5	62·1	14·4	78·6	69·5	14·8	81·7	70·0	15·4	64·0	32·0	25·1	8·7
1·0	73·3	51·5	9·9	76·8	65·1	11·3	78·6	65·0	12·3	48·3	22·8	19·3	5·7
1·5	70·4	46·1	6·7	74·8	62·5	9·7	„	„	„	41·0	18·7	16·0	4·2
2·0	68·2	42·8	5·0	73·3	60·6	8·7	75·1	60·3	9·1	36·1	16·3	13·9	3·2
3	65·3	38·3	2·9	71·8	57·6	7·3	73·1	57·4	7·8	30·6	13·6	11·4	2·0
4	63·4	35·8	2·0	70·8	55·3	6·6	71·4	54·8	7·0	27·8	12·0	10·0	1·5
5	62·0	34·0	1·5	70·2	53·3	6·0	„	„	„	25·7	10·8	9·1	1·1
6	60·9	32·3	1·4	69·8	51·4	5·3	„	„	„	23·9	9·8	8·6	1·0
7	60·0	30·9	1·2	69·5	49·8	5·0	„	„	„	22·6	8·9	8·2	0·8
8	59·2	29·7	1·1	69·3	48·4	4·6	„	„	„	21·8	8·1	8·0	0·6
9	„	„	„	„	„	„	„	„	„	21·2	7·5	7·8	0·5
10	„	„	„	„	„	„	„	„	„	21·0	7·1	7·7	0·4
11	„	„	„	„	„	„	„	„	„	20·9	6·7	7·7	0·3
50	„	„	„	„	„	„	„	„	„	12·5	2·1	2·4	0·0
86	„	„	„	„	„	„	59·0	35·0	0·7	„	„	„	„
100	„	„	„	„	„	„	„	„	„	8·1	1·2	1·3	0·0
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„	6·1	„	0·7	0·0
200	„	„	„	„	„	„	„	„	„	5·3	„	„	„

Die Absorption nimmt bei zunehmender Dicke anfangs rasch zu, sie scheint sich aber einer bestimmten Gränze zu nähern, denn für eine bedeutende Dicke hat eine Vermehrung derselben keinen merklichen Einfluss mehr. Es lässt sich dies am besten durch eine graphische Darstellung der in unserer Tabelle zusammengestellten Resultate übersehen. In Fig. 285 (a. S. 556) sind die Abscissen der Dicke der Platten, die Ordinaten der Intensität der Wärmestrahlen proportional, welche eine Glasplatte der entsprechenden Dicke durchlässt. Die oberste Curve entspricht dem Falle, dass die einfallenden Strahlen von der Locatelli'schen Lampe kommen, die zweite gilt für das glühende Platin, die dritte für das auf 400° erwärmte Kupferblech.

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung auch, dass die Wärmestrahlen der verschiedenen Wärmequellen aus sehr verschiedenen absorbirbaren Elementen bestehen; um die Strahlen der einen Quelle fast vollständig zu absorbiren, ist nur eine sehr geringe Dicke nöthig, während andere Strahlen selbst bei einer sehr bedeutenden Dicke der Absorption widerstehen. Die Wärmequellen von niedriger Temperatur enthalten im Allgemeinen eine grössere Anzahl absorbirbarer Bestandtheile wenigstens für die in unserer Tabelle enthaltenen Substanzen.

128 **Brechung der Wärmestrahlen.** Fig. 286 stellt den Melloni'schen Apparat dar, wie er eingerichtet ist, um die Brechung der Wärme-

Fig. 286.



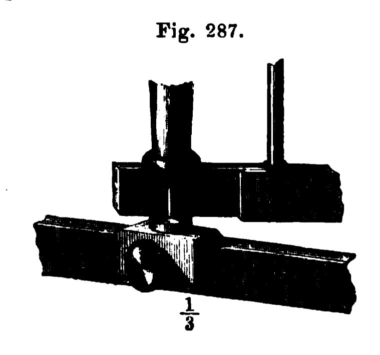
strahlen nachzuweisen, nur muss man statt des Wasserwürfels *H* die Locatelli'sche Lampe anwenden. Das durch die Oeffnung des Schir-

mes s hindurchgegangene Licht- und Wärmestrahlenbündel wird durch ein Steinsalzprisma aufgefangen, welches so gestellt wird, dass die von der Locatelli'schen Lampe auf dasselbe fallenden Lichtstrahlen das Minimum der Ablenkung im Prisma erleiden.

Um den Fuss des Trägers, auf welchem das Prisma steht, ist die Schiene cq drehbar, welche die Thermosäule P trägt, und diese Schiene wird so gestellt, dass die Thermosäule in die Richtung der aus dem Prisma austretenden Lichtstrahlen kommt. Der Umfang der Scheibe, auf welcher das Prisma steht, ist mit einer Theilung versehen, auf welcher man mittelst des Zeigers z, der sich mit der Schiene cq bewegt, den Winkel ablesen kann, welchen die Schiene cq, also auch die aus dem Prisma austretenden Strahlen mit der Hauptaxe df oder mit der Richtung der einfallenden Strahlen machen.

Aus Fig. 287 sieht man, wie die Drehung der Schiene cq möglich gemacht ist.

Fig. 287.



$\frac{1}{3}$

Sobald nun die Thermosäule in die eben bezeichnete Stellung gebracht ist, wird die Nadel des mit ihr verbundenen Multiplicators abgelenkt; sie kehrt aber sogleich wieder in ihre Gleichgewichtslage zurück, wenn man die von der Lampe auf das Prisma fallenden Strahlen durch einen zwischengehaltenen Schirm auffängt.

Dieser Versuch beweist nun unzweifelhaft, dass die Wärmestrahlen in gleicher Weise gebrochen werden wie die Lichtstrahlen. Der eben beschriebene Versuch gelingt auch noch, wenn man statt der Locatelli'schen Lampe die glühende Platinspirale oder das bis auf 400° erhitzte Kupferblech, ja selbst den mit kochendem Wasser gefüllten Würfel anwendet, wenn nur die Thermosäule und der Multiplicator empfindlich genug sind.

Die Ablenkung der Nadel hört gleichfalls auf, wenn man die Schiene cq so weit dreht, dass die Thermosäule nicht mehr von den vom Prisma herkommenden Strahlen getroffen wird.

Die eben besprochenen Versuche sind nun zwar ganz geeignet, um die Brechbarkeit der Wärmestrahlen überhaupt nachzuweisen, behufs einer eingehenderen Untersuchung dürfte jedoch wohl die Sonne die geeignetste Wärmequelle sein.

129

Das Wärmespectrum. Schon frühere Versuche über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum hatten dargethan, dass die Erwärmung am violetten Ende sehr unbedeutend ist und dass sie gegen das rothe Ende des Spectrums hin wächst; Seebeck aber wies nach

(Schweiger's Journal 1824, Bd. XL), dass in dem Spectrum eines Flintglasprismas das Maximum der Erwärmung noch über das rothe Ende des Spectrums hinausfalle.

So haben wir denn gesehen, dass das sichtbare Spectrum noch auf beiden Seiten von Strahlen begleitet ist, welche, wenn auch nicht auf das Auge, doch auf andere Agentien zu wirken im Stande sind. Die Strahlen, welche schneller vibriren als die violetten, bringen noch chemische, solche Strahlen, welche langsamer vibriren als die rothen, bringen noch calorische Wirkungen hervor.

Diese Erfahrungen weisen aber darauf hin, dass das ungleiche Verhalten der von verschiedenen Quellen stammenden Wärmestrahlen einer ungleichen Brechbarkeit zuzuschreiben sei, dass es unter den Wärmestrahlen Unterschiede giebt, welche der Verschiedenheit der Farbe ganz analog sind.

Uebereinstimmend mit der physikalischen Erfahrung, dass die weniger brechbaren Strahlen des sichtbaren Spectrums diejenigen sind, welche am kräftigsten zu erwärmen vermögen, bezeichnen die Maler, geleitet durch ein richtiges Gefühl, von dem sie sich wohl schwerlich Rechenschaft geben können, die blauen Farbentöne als kalte, die rothen und gelbrothen als warme.

In dem Spectrum eines Steinsalzprismas fand Melloni das thermische Maximum an einer Stelle, welche ebenso weit jenseits der rothen Gränze des sichtbaren Spectrums liegt, wie diese rothe Gränze von der Stelle des Uebergangs von Blau in Grün.

Franz war der Erste, welcher Grössenangaben über die Wärme verschiedener Stellen des Spectrums mitgetheilt hat, die mit Hilfe der Thermosäule und des Multiplicators erhalten worden waren (Pogg. Annal. Bd. CI). Er fand, dass in einem Spectrum, welches rein genug ist, um die Fraunhofer'schen Linien zu zeigen, die thermischen Effecte so gering sind, dass an brauchbare Messungen derselben nicht zu denken ist.

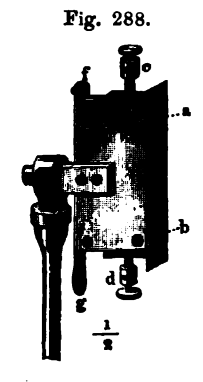
Franz hat das Wärmespectrum eines Flintglasprismas, J. Müller (Pogg. Ann. Bd. CV) die Vertheilung der Wärme im Spectrum eines Prismas von Crownglas und eines solchen von Steinsalz untersucht. Die von dem Spiegel eines Silbermann'schen Heliostats in horizontaler Richtung reflectirten Sonnenstrahlen wurden durch einen verticalen Spalt von 3 mm Breite in das dunkle Zimmer eingelassen. Ungefähr 1 dcm von diesem Spalt wurde ein Schirm von Messingblech angebracht, welcher gleichfalls mit einem 3 mm breiten Spalt versehen war und unmittelbar hinter diesem zweiten Spalt das Prisma (dessen brechender Winkel 60° betrug) aufgestellt.

Zur thermischen Prüfung des Spectrums wurde eine aus 15 Wismuth-Antimonpaaren gebildete lineare Thermosäule, Fig. 288, gebraucht, d. h. also eine Thermosäule, deren Elemente so zusammengesetzt sind, dass sie sämmtlich in einer Ebene, also die Löthstellen auf der einen Seite

in gerader Linie unter einander liegen. Der Spalt ab, durch welchen die Strahlen auf die Vorderfläche der Thermosäule auffielen, war etwas über 2 mm breit.

Diese Thermosäule wurde nun den beiden Spalten parallel in einem solchen Abstand von dem Prisma aufgestellt, dass das sichtbare Spectrum daselbst (wie bei den Versuchen von Franz) eine Breite von 18 mm bekam. Sie war auf eine Messingschiene aufgesetzt, welche rechtwinklig stand zu der Richtung des aus dem Prisma austretenden Strahlenbündels. Diese Schiene, auf welcher die mit einem Multiplicator verbundene Thermosäule leicht verschoben und beliebig festgestellt werden konnte, war in Pariser Linien getheilt. In der folgenden Tabelle sind die Ablenkungen des Multiplicators zusammengestellt, welche erhalten wurden, wenn die Thermosäule an verschiedenen Stellen des Spectrums festgestellt wurde.

Fig. 288.



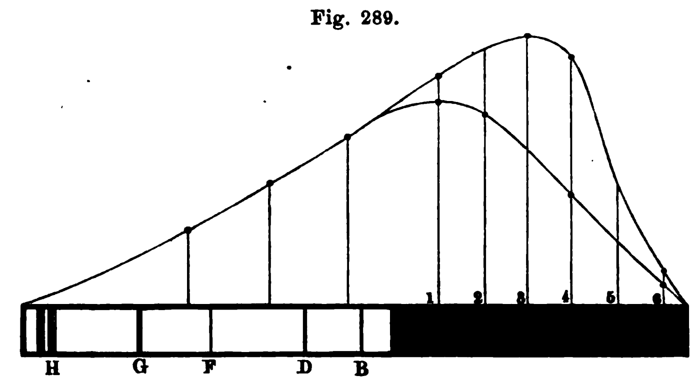
	Prima von	
	Crownglas	Steinsalz
Gränze von Indigo und Violett	2°	—
Mitten im Blau	4	3·7°
Mitten im Gelb	7	7·9
Mitten im Roth	10	10
1''' über die rothe Gränze hinaus	12	13·2
2''' " " " " "	11	—
3''' " " " " "	—	15·9
4''' " " " " "	7	13·2
6''' " " " " "	2	1·7

Nach diesen Zahlen sind die thermischen Intensitätscurven, Fig. 289 (a. f. S.), construirt worden, und zwar bezieht sich die obere Curve auf das Steinsalz- die untere aber auf das Crownglasprisma. Der besseren Orientirung wegen sind in dem sichtbaren Theile des Spectrums die wesentlichsten Fraunhofer'schen Linien eingetragen.

Man übersieht aus Fig. 289, dass die thermische Verlängerung des Spectrums über das Roth hinaus noch einen Raum einnimmt, welcher nahezu ebenso lang ist, wie der sichtbare Theil des Spectrums selbst. Nahezu dasselbe Resultat hat auch Franz für das Flintglasprisma erhalten.

Die Fraunhofer'sche Linie B liegt also ungefähr in der Mitte zwischen H und den äussersten dunklen Wärmestrahlen. Die Wellen-

Fig. 289.



länge der letzteren beträgt nach J. Müller's Berechnung:

$$\lambda = 0{\cdot}0048 \text{ mm}.$$

Da die Wellenlänge der äussersten fluorescirenden Strahlen 0·0003 mm ist, so sind die Wellenlängen für die nächst niedrigeren Octaven dieser allerbrechbarsten Strahlen

0·0006 mm
0·0012
0·0024
0·0048.

Das ganze Sonnenspectrum, von den äussersten chemischen bis zu den äussersten dunklen Wärmestrahlen umfasst demnach ungefähr vier

Fig. 290.

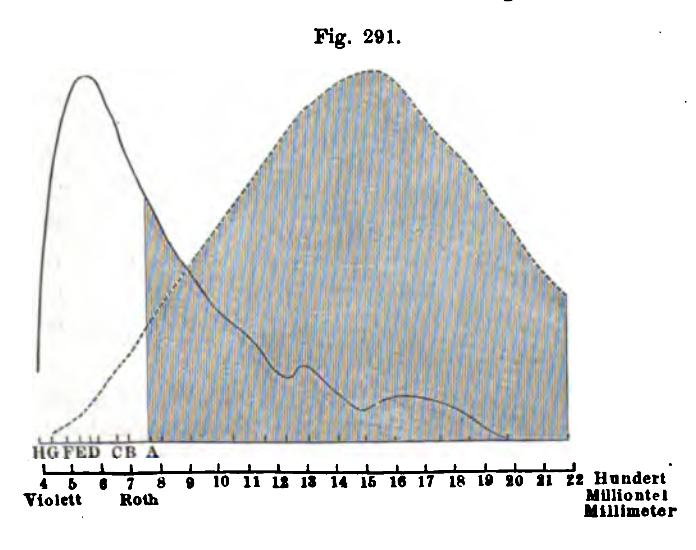
ganze Octaven, von denen nicht ganz eine auf das sichtbare Spectrum kommt.

Nach den Versuchen von Tyndall (Philos. Magaz. 1866) hat die thermische Intensitätscurve des elektrischen Kohlenlichtes den in Fig. 290 durch die ausgezogene Linie dargestellten Verlauf, während die punktirte Linie die thermische Intensitätscurve der Sonnenstrahlen darstellt. Man ersieht aus dieser Figur, dass das elektrische Licht im Verhältniss zu den gleichzeitig leuchtenden Strahlen nicht nur weit mehr dunkle Wärmestrahlen enthält, sondern dass auch der dunkle Theil seines Wärmespectrums noch ausgedehnter ist, als der des Sonnenspectrums. Damit ist freilich nicht gesagt, dass die Sonnenstrahlen ursprünglich schon weniger dunkle Wärmestrahlen enthalten, vielmehr ist es sehr wahrscheinlich, dass ein grosser Theil der von der Sonne kommenden dunklen Wärmestrahlen beim Durchgang durch die Atmosphäre absorbirt wird.

Mouton kam durch sorgfältige Messungen der Vertheilung der Wärme im normalen Spectrum des Sonnenlichtes und des Lichtes glühenden Platins (Bourbouze's Lampe) unter Berücksichtigung der durch die Verschiedenheit der Dispersion erzeugten Anomalien zu Ergebnissen, welche in der Tabelle (a. f. S.) niedergelegt sind. Die erste Columne enthält die Fraunhofer'schen Buchstaben, die zweite die Wellenlängen in Milliontelmillimetern, die dritte und vierte die relativen Wärmeintensitäten in Procenten des Maximalwerthes jeder dieser Lichtquellen.

Diese Ergebnisse, welche in Fig. 291 graphisch dargestellt sind, weichen beträchtlich von den früheren Beobachtungen ab, da sie das Maxi-

Fig. 291.



mum der Wärmeintensität beim Sonnenspectrum (wie die ganz ausgezogene Curve ersehen lässt) nicht in den ultrarothen Theil, sondern zwischen *E* und *D*, also an die hellste Stelle des Spectrums verlegen und

auch an den übrigen Theilen des sichtbaren Spectrums bis zum violetten Ende hin die Wärmeintensität noch beträchtlich gross darstellen.

Bezeichnung nach Fraunhofer	Wellenlänge Milliontel-Millimeter	Relative Wärmeintensität des Spectrums	
		der Sonne	des glühenden Platins
H	396	30	—
G	431	66	3
F	486	87	5
E	526	96	7·2
	560	100	—
D	589	98	12·5
C	655	88	20·1
B	686	81	—
A	760	69	31·4
	800	60	—
	900	46·5	47·1
	1050	32	—
	1150	24·8	73·9
	1230	16·2	—
	1305	20·7	89·6
	1400	12·9	96·2
	1500	8	99·7
	1530	9·2	100
	1610	13	97·5
	1750	9	84·9
	1850	5·6	75·1
	1980	0	60·7
	2140	0	40·8

Dagegen fällt allerdings das Wärmemaximum im Spectrum des glühenden Platins (gestrichelte Curve) weit über die sichtbaren rothen Lichtsorten hinaus.

130 **Thermochrose. Identität der Licht- und Wärmestrahlen.** Die im vorigen Paragraphen besprochenen Thatsachen beweisen, dass es Wärmestrahlen von sehr verschiedener Brechbarkeit giebt, dass also die Wärmestrahlen unter sich Unterschiede zeigen, welche vollkommen den Unterschieden der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen entsprechen.

Melloni bezeichnet diese Ungleichheit unter den Wärmestrahlen mit dem Namen der Thermochrose oder der Wärmefärbung.

Ein Körper, welcher Wärmestrahlen jeder Brechbarkeit gleich gut durchlässt, wie das Steinsalz, ist vollkommen diatherman, ein Stoff aber, welcher zwar für gewisse Wärmestrahlen diatherman ist, für andere aber nicht, ist wärmefarbig, thermochroisch. Alle Verschiedenheiten im Verhalten der von verschiedenen Quellen ausgehenden Wärmestrahlen, welche wir bereits kennen lernten, sind durch die Thermochrose dieser Wärmequellen, d. h. dadurch bedingt, dass sie Strahlen von verschiedener Wärmefarbe aussenden.

Wir haben oben gesehen, dass vollkommen farblose, durchsichtige Körper, wie Steinsalz, Glas, Quarz, Alaun, Wasser etc., Körper also, welche die Lichtstrahlen aller Farben gleich gut durchlassen, doch ein sehr verschiedenes Verhalten gegen Wärmestrahlen zeigen. Es findet dies seine vollständige Erklärung durch die von Masson und Jamin in folgender Weise ausgeführte Untersuchung.

Nach der oben beschriebenen, später auch von Franz und J. Müller angewandten Methode erzeugten sie mittelst eines Steinsalzprismas ein Wärmespectrum, sie brachten alsdann eine lineare Thermosäule der oben beschriebenen Art an verschiedene Stellen desselben und ermittelten dann, wie viel Procent der an einer bestimmten Stelle auf die Thermosäule fallenden Wärmestrahlen noch zu derselben gelangten, wenn eine (stets 8 mm dicke) Platte der zu prüfenden Substanz vorgehalten wurde. Es ergaben sich auf diese Weise die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

Natur der einfallenden Strahlen	Durchgegangene Wärmestrahlen		
	Steinsalz Procent	Glas Procent	Alaun Procent
Grün	92	91	92
Gelb	92	93	94
Aeusserstes Roth	93	85	84

Im Durchschnitt wurden also von der Steinsalz-, der Glas- und der Alaunplatte 92 Procent der sie treffenden leuchtenden Wärmestrahlen durchgelassen. Dasselbe Resultat (Durchlassen von 92 Procent der einfallenden Strahlen) ergab sich auch, als statt der durchsichtigen Platten ein mit parallelen Glasplatten begränzter, mit Wasser oder mit Salzlösungen gefüllter Trog angewandt wurde, mochte die Flüssigkeitsschicht nun eine Dicke von 10 oder von 50 mm haben.

Daraus folgt nun, dass Wärmestrahlen jeder Brechbarkeit zwischen Violett und dem äussersten Roth von Steinsalz, Alaun, Glas und Wasser gleich vollständig durchgelassen werden, dass also innerhalb des sichtbaren Spectrums alle farblos durchsichtigen Substanzen auch gleich diatherman sind. Die ungleiche Diathermanität der in §. 126 besprochenen Substanzen kann also nur in ihrem ungleichen Verhalten gegen dunkle Wärmestrahlen begründet sein.

Aus den Untersuchungen von Masson und Jamin geht ferner auch hervor, dass Licht- und Wärmestrahlen gleicher Brechbarkeit vollkommen identisch sind.

Die Sache verhält sich also so: Es giebt im Grunde, wenn wir von den Polarisationsarten absehen, nur Eine Art von Aetherbewegung, also nur Eine Art von Strahlen, die sich ausser durch Intensität nur durch die verschiedene Anzahl der Oscillationen, denen eine verschiedene Grösse der Wellenlänge entspricht, von einander unterscheiden können.

Alle diese Strahlen können, wenn sie absorbirt werden, in fühlbare Wärme verwandelt werden; wir wären daher insofern berechtigt, sie sämmtlich als Wärmestrahlen zu bezeichnen.

Einige dieser Strahlen, nämlich die, deren Schwingungszahl zwischen ungefähr 400 und 800 Billionen Schwingungen per Secunde beträgt, haben das Besondere, dass sie, falls sie ins Auge gelangen, dort eine specielle Empfindung, Licht genannt, hervorbringen. Diese Strahlen werden daher auch Lichtstrahlen genannt. Endlich haben viele Strahlen, insbesondere die von grosser Schwingungszahl, die Fähigkeit, in den Körpern, von denen sie absorbirt werden, chemische Wirkungen zu äussern. Wir nennen daher diese Strahlen ausserdem noch chemisch wirksame Strahlen. Es wäre also ein Irrthum, wollte man die Strahlen in Wärmestrahlen, Lichtstrahlen und chemisch wirksame Strahlen in dem Sinne eintheilen, dass die Lichtstrahlen keine Wärmestrahlen seien. Sie sind, wie gesagt, sämmtlich Wärmestrahlen, insofern sie sämmtlich bei ihrer Absorption in fühlbare Wärme verwandelbar sind. Allerdings ist der Energiewerth der Strahlen sehr ungleich gross und man pflegt daher manchmal mit der Bezeichnung Wärmestrahlen im engeren Sinne diejenigen zu bezeichnen, welche zwar keine Lichtwirkungen, aber grosse Wärmewirkungen hervorzubringen vermögen. Dieselben werden aber zur Vermeidung von Missverständnissen besser dunkle Wärmestrahlen im Gegensatz zu den leuchtenden Wärmestrahlen oder Lichtstrahlen genannt.

Während also alle farblos durchsichtigen Subseanzen gegen Wärmestrahlen, welche brechbarer sind als die äussersten rothen, vollkommen gleiches Verhalten zeigen, verhalten sie sich doch sehr verschieden gegen die dunklen Wärmestrahlen, welche über die rothe Gränze des sichtbaren Spectrums hinausliegen, also weniger brechbar sind als die rothen. Um die verschiedenen Stellen des dunklen Wärme-

spectrums bezeichnen zu können, theilten Masson und Jamin die Länge desselben, welche sie eben so gross fanden wie die des sichtbaren Spectrums, in sieben gleiche Theile und bezeichneten dieselben, vom Roth anfangend, mit O_7, O_6, O_5, O_4, O_3, O_2 und O_1. Als die lineare Thermosäule der Reihe nach in verschiedene dieser Abtheilungen gebracht wurde, ergaben sich folgende Resultate:

Natur der einfallenden Strahlen	Durchgelassene Wärmestrahlen		
	Steinsalz Procent	Glas Procent	Alaun Procent
Aeusserstes Roth	93	85	84
Dunkle Strahlen O_7	92	88	41
Dunkle Strahlen O_5	92	54	29
Dunkle Strahlen O_4	91	22	0
Dunkle Strahlen O_2	90	0	0

Das Steinsalz lässt also alle Wärmestrahlen, leuchtende und dunkle, gleich gut durch, es ist vollkommen diatherman. Kein anderer fester oder flüssiger Körper hat diese von Melloni entdeckte Eigenschaft.

Das Glas, die leuchtenden Wärmestrahlen eben so gut durchlassend wie Steinsalz, absorbirt schon einen namhaften Theil der dunklen Wärmestrahlen. Noch stärker absorbirend wirkt aber Alaun.

Schwarzes Glas lässt zwar einen grossen Theil dunkler Wärmestrahlen durch, aber es absorbirt die leuchtenden Wärmestrahlen vollständiger. Noch diathermaner für dunkle Wärmestrahlen ist, wie Tyndall gefunden hat, eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, obgleich dieselbe bei gehöriger Concentration vollkommen undurchsichtig ist.

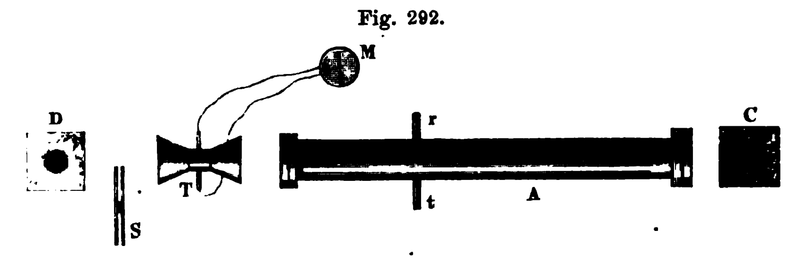
Diathermanität der Gase. Nach den Versuchen von Melloni 131 ist die Absorption der strahlenden Wärme durch die atmosphärische Luft für eine Strecke von 5 bis 6 m vollkommen unmerklich, während nach Franz eine Luftsäule von 1 m Länge 3 Proc. der von einer Argand'schen Lampe auf sie fallenden Wärmestrahlen absorbirt.

Eine vollständige Untersuchung über die Absorption der Wärmestrahlen durch Gase und Dämpfe hat aber erst Tyndall angestellt (Pogg. Annal. Bd. CXIII und Bd. CXVI). Er wandte zu seinen Versuchen eine $1\frac{1}{4}$ m lange Röhre von Zinn an, welche auf

beiden Seiten luftdicht mit Steinsalzplatten verschlossen war. Diese Röhre konnte mittelst einer Luftpumpe evacuirt und dann mit wohl getrockneten Gasen oder mit Dämpfen gefüllt werden.

Um geringe Absorptionswirkungen der Gase noch merklich zu machen, hatte Tyndall seine Versuche in einer Weise arrangirt, wie es im Wesentlichen durch Fig. 292 schematisch (eine vollständige Abbildung und Beschreibung dieses Apparates nebst allem Zubehör findet sich in der deutschen Bearbeitung des Tyndall'schen Werkes: Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung*), dargestellt

Fig. 292.



ist. C ist ein Leslie'scher, mit siedendem Wasser gefüllter Würfel mit berusster Oberfläche, welcher als Wärmequelle diente. A ist die horizontal gestellte, auf beiden Seiten durch Steinsalzplatten geschlossene $1\frac{1}{4}$m lange Röhre, welche durch ein seitliches Rohr r mit einer Luftpumpe in Verbindung steht und in welche man durch ein seitliches Rohr t beliebige Gase und Dämpfe einlassen kann. Die Thermosäule war bei T aufgestellt. Die von C ausgehenden durch die luftleer gemachte Röhre A hindurchgehenden und auf die Thermosäule T fallenden Strahlen bewirkten eine Ablenkung von 70° bis 75° am Multiplicator M. Bei dieser Stellung der Nadel hätte es aber schon einer bedeutenden Aenderung der auffallenden Strahlen bedurft, um nur eine ganz geringe Aenderung in der Ablenkung der Nadel zu bewirken. Um geringe Aenderungen der Wärmestrahlung schon merklich zu machen, führte Tyndall bei unveränderter Strahlung von C her die Nadel dadurch auf den Nullpunkt der Galvanometertheilung zurück, dass er auf der anderen Seite der Thermosäule einen zweiten Leslie'schen Würfel D aufstellte, dessen Strahlung gegen die Thermosäule durch Vorschiebung eines doppelten Metallschirms S so regulirt werden konnte, dass sie die Wirkung der von C aus durch die luftleere Röhre kommenden Wärmestrahlen gerade neutralisirte. Bei einem derartigen Versuche betrug die Ablenkung, welche die von C durch die luftleere Röhre A kommenden Strahlen hervorbrachten, 71·5°. Als nun, nachdem die Nadel mittelst des Würfels D und des Schirmes S auf den Nullpunkt der Theilung zurückgeführt worden war, trockne atmosphärische Luft von atmosphärischer Pressung in die Röhre A eingelassen wurde,

*) Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1867.

bewirkte dies eine Ablenkung der Nadel von etwa 1⁰ zu Gunsten des Würfels *D*, die trockene atmosphärische Luft in der Röhre *A* hat also allerdings eine, wenn auch geringe Absorption von Wärmestrahlen bewirkt.

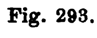
Nimmt man die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Nadel von 0^0 auf 1^0 zu bringen, als Einheit, so ist für das Tyndall'sche Instrument die Wärmemenge, welche einer Ablenkung von $71{\cdot}5^0$ entspricht, gleich 308, folglich beläuft sich die durch die trockene Luft in der Röhre *A* bewirkte Absorption ungefähr auf 0·33 Procent.

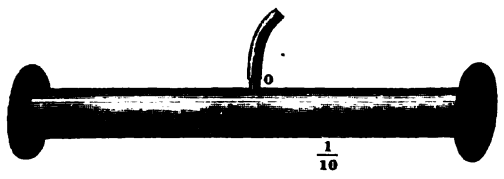
Fast das gleiche Resultat ergab sich für Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgas.

Ein höchst überraschendes Resultat ergab sich, als in die luftleer gemachte Röhre ölbildendes Gas eingelassen wurde. Die von *C* ausgehenden, durch die luftleere Röhre auf *T* fallenden Strahlen hatten bei diesem Versuche für sich eine Ablenkung von 75^0 bewirkt. Nachdem nun die Nadel durch das erwähnte Verfahren auf 0^0 zurückgeführt worden und das Gas in die Röhre eingelassen worden war, erfolgte eine Ablenkung von $70{\cdot}3^0$ zu Gunsten des Würfels *D*. Obgleich das Gas nicht die mindeste Trübung zeigte, brachte es also eine Absorption von 81 Proc. hervor. Das Absorptionsvermögen des unter dem Druck der Atmosphäre stehenden ölbildenden Gases ist also für die $1\frac{1}{4}$ m lange Röhre ungefähr 245 mal so gross als das der atmosphärischen Luft von gleicher Spannkraft.

Das Absorptionsvermögen des ölbildenden Gases für dunkle Wärmestrahlen ist also viel bedeutender als das mancher fester und flüssiger Körper, welche Melloni untersucht hat; es ist so bedeutend, dass es des von Tyndall angewandten Kunstgriffs (Zurückführung der Galvanometernadel auf 0^0 durch die zweite Wärmequelle bei *D*) gar nicht bedurft hätte, um sie nachzuweisen.

Wenn es sich nicht um messende Versuche, sondern nur darum handelt, die starke Absorptionsfähigkeit gewisser Gase nachzuweisen, kann man auch die Steinsalzplatten weglassen und mit beiderseits offenen Röhren experimentiren, wie eine solche (6 dcm lang, 6 cm innerer Durchmesser) in Fig. 293 dargestellt ist. Stellt man die Thermo-


Fig. 293.



säule nahe bei der einen Mündung dieses Rohres, die Wärmequelle (einen Leslie'schen Würfel oder ein auf 400^0 erwärmtes geschwärztes

Kupferblech) vor der anderen Mündung auf, so wird, während das Rohr mit atmosphärischer Luft gefüllt ist, der Multiplicator einen bestimmten Ausschlag zeigen. Lässt man nun aber durch ein seitliches Röhrchen *o* mittelst eines Kautschukschlauches Leuchtgas (welches sich ähnlich verhält wie ölbildendes Gas) in das Rohr eintreten, so findet alsbald ein bedeutender Rückgang der Multiplicatornadel statt.

Selbst bei bedeutender Verdünnung zeigte das ölbildende Gas noch seine absorbirende Kraft. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Columne die nach englischen Zollen gemessene Spannkraft des Gases in der mit Steinsalzplatten verschlossenen Röhre, die zweite die Ablenkungen und die dritte die jeder Ablenkung entsprechende Absorption.

Spannung	Ablenkung	Absorption
1	56·0°	90
3	59·3	123
5	60·5	163
7	61·4	182
10	62·2	192
20	66·0	227

Die Absorption wächst also in einem weit langsameren Verhältnisse als die Dichtigkeit. Offenbar wirkt hier die Vermehrung der Dichtigkeit des Gases ganz in der gleichen Weise wie die in §. 127 besprochene Vergrösserung der Dicke der absorbirenden Substanzen. Nur bei sehr bedeutenden Verdünnungsgraden ist die Absorption der Wärmestrahlen durch ölbildendes Gas seiner Spannkraft proportional.

Bei einer späteren mit verschiedenen Gasen angestellten Versuchsreihe wurde die $1\frac{1}{4}$ m lange Metallröhre durch eine 9 dcm lange, 6 cm weite Glasröhre und der Leslie'sche Hohlwürfel durch eine geschwärzte auf ungefähr 300° erwärmte Kupferplatte ersetzt. Die folgende Tabelle

	1 Atmosph.	1/30 Atmosph.
Luft	1	1
Chlor	39	60
Brom	—	160
Kohlenoxyd	90	750
Schwefelwasserstoff	390	2100
Schweflige Säure	710	8800
Oelbildendes Gas	970	7950
Ammoniak	1195	7260

enthält das relative Absorptionsvermögen einer Anzahl von Gasen unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck und unter dem Drucke von $\frac{1}{30}$ Atmosphäre.

Die Einheit der letzten Verticalreihe beträgt nur $\frac{1}{30}$ von der Einheit der vorhergehenden.

Eine 9 dcm lange Säule von Ammoniakgas von $\frac{1}{30}$ Atmosphäre Spannkraft absorbirt also 7260 mal mehr dunkle Wärmestrahlen als eine eben so lange Luftsäule, welche unter dem Druck der Atmosphäre steht.

Auch bei dieser Versuchsreihe ergab sich das Absorptionsvermögen von Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgas fast ganz gleich dem der atmosphärischen Luft.

Unter dem Druck der Atmosphäre steht das Ammoniakgas in Betreff seiner Absorptionskraft am höchsten. Eine 32 cm lange Säule dieses Gases ist wohl bei 760 mm Spannkraft vollkommen undurchdringlich für dunkle Wärmestrahlen, obgleich sie für Lichtstrahlen vollkommen durchsichtig ist.

Das Absorptionsvermögen der chemisch einfachen farblosen Gase, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, ist höchst unbedeutend im Vergleich zu dem der chemisch zusammengesetzten farblosen Gase, gegen welche selbst das Absorptionsvermögen der stark gefärbten einfachen Gase, Chlor und Brom, gering ist. Das vollkommen durchsichtige ölbildende Gas absorbirt (bei $\frac{1}{30}$ Atmosphäre Spannkraft) mehr als 130 mal so stark als das Chlorgas und fast 50 mal so stark als der intensiv gefärbte Bromdampf von gleicher Tension.

Obgleich die Absorptionskraft der chemisch zusammengesetzten Gase eine sehr bedeutende ist, so werden sie in dieser Hinsicht doch bei weitem noch von den Dämpfen der meisten Flüssigkeiten übertroffen. Folgendes sind die Absorptionswerthe für mehrere Dämpfe von $\frac{1}{300}$, $\frac{1}{60}$, und $\frac{1}{30}$ Atmosphäre Spannkraft, wenn man mit 1 die Absorption bezeichnet, welche eine gleich lange trockene Luftsäule von atmosphärischer Dichtigkeit ausübt.

	$^1/_{300}$ Atmosph.	$^1/_{60}$ Atmosph.	$^1/_{30}$ Atmosph.
Schwefelkohlenstoff	15	47	62
Benzol	66	182	267
Chloroform	85	182	236
Schwefeläther	300	710	870
Alkohol	325	622	—
Essigäther	590	980	1192

Die Zahlen dieser Tabelle sind auf eine Einheit bezogen, welche 30 mal grösser ist als die Einheit der letzten Columne der Tabelle auf

S. 570, um also die Absorption der auf S. 570 besprochenen, unter einem Drucke von $\frac{1}{30}$ Atmosphäre stehenden Gase mit den eben angeführten Absorptionswerthen von Dämpfen bei gleichem Druck zu vergleichen, muss man die in der letzten Columne der Tabelle auf S. 570 gegebenen Zahlen durch 30 dividiren.

Nach den Versuchen von Tyndall soll auch der Wasserdampf stark absorbirend auf die Wärmestrahlen wirken. Während bei der oben beschriebenen Versuchsweise durch Eintreten wohlgetrockneter Luft in die Röhre *A*, Fig 292, höchstens eine Ablenkung der Multiplicatornadel um 1^0 bewirkt wurde, ergab sich eine Ablenkung von 20 bis 30 Grad, als man die Luft aus dem Laboratorium ungetrocknet eintreten liess. Daraus folgert Tyndall, dass die Absorption der Wärmestrahlen in der Atmosphäre vorzugsweise durch die Wasserdämpfe in derselben bedingt ist, dass also auch mit dem Gehalt an Wasserdampf die Absorptionsfähigkeit der Atmosphäre variiren müsse.

Gegen diese Behauptung ist nun Magnus im CXXVII. Bande (1866) von Poggendorff's Annalen aufgetreten. Er untersuchte das Ausstrahlungsvermögen erhitzter Gase und fand keinen merklichen Unterschied zwischen dem der erhitzten trockenen und dem der erhitzten feuchten Luft, während erhitzte Kohlensäure und erhitztes Leuchtgas ein starkes Strahlungsvermögen zeigten. Da nun das Absorptionsvermögen der Körper ihrem Ausstrahlungsvermögen proportional ist, so folgert er aus seinen Versuchen, dass das Absorptionsvermögen der Luft, welche durchsichtige Wasserdämpfe enthält oder damit gesättigt ist, wenig von dem der trockenen Luft verschieden ist, und dass die Luft nur, wenn nebelartiger, d. i. condensirter Wasserdampf in ihr enthalten ist, die Wärme gut ausstrahlt und ebenso gut absorbirt.

Da Magnus die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die abweichenden Resultate Tyndall's möglicher Weise daher rühren könnten, dass sich auf den Steinsalzplatten eine geringe Quantität Wasserdampf niederschlägt, so wiederholte Tyndall seine Versuche mit beiderseits offenen Röhren, ähnlich denen, die wir auf S. 569 kennen lernten; nur war statt des einen Zuströmungsröhrchens *o* ein solches unten nahe am einen Ende des Rohres und ein ähnliches nahe am anderen Ende. Durch das eine Seitenröhrchen wurde nun abwechselnd trockene und dann feuchte Luft in das Hauptrohr eingetrieben, während durch das Seitenröhrchen am anderen Ende mittelst einer Luftpumpe Luft aus dem Hauptrohr herausgesaugt wurde. Es zeigte sich nun in der That, dass eine stärkere Absorption von Wärmestrahlen erfolgte, wenn feuchte Luft in das Rohr eingeleitet wurde.

Wild hat den Tyndall'schen Versuch in der Weise abgeändert, dass er ein beiderseits offenes Rohr auf jeder Seite der Thermosäule aufstellte und durch jedes dieser Rohre die Wärmestrahlen eines Leslie'schen Würfels auffallen liess. Nachdem alles so regulirt worden war, dass die Strahlung von beiden Seiten her gleich war, dass also das Gal-

vanometer auf 0 stand, wurde in das eine Rohr feuchte, in das andere Rohr trockene Luft eingeführt, und es erfolgte nun in der That ein Ausschlag des Galvanometers in solcher Richtung, dass dadurch eine Verminderung der einfallenden Strahlen von Seiten des Rohres mit feuchter Luft angezeigt wurde.

Magnus hat aber schliesslich (Pogg. Annal. CXXX, 1867) gezeigt, dass dieser Erfolg nicht etwa daher rührt, dass die feuchte Luft mehr Wärmestrahlen absorbirt als die trockene, sondern daher, dass sich die blanke Metallfläche des Rohres in Berührung mit feuchter Luft mit einer zarten Schicht condensirten Wasserdampfes überzieht, in Folge dessen sie dann die Wärmestrahlen nicht mehr so gut reflectirt als vorher. Die Verminderung der Wärmestrahlung auf Seiten des Rohres, in welches feuchte Luft eingeblasen wird, fällt weg, wenn die Röhre innen geschwärzt ist oder wenn man mit Pappröhren experimentirt.

Calorescenz. Wir haben oben in §. 130 gesehen, dass eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff bei gehöriger Concentration und hinlänglicher Dicke vollkommen undurchsichtig ist, während sie die dunklen Wärmestrahlen sehr gut durchlässt. 132

Nach Tyndall's Versuchen lässt eine solche Jodlösung die dunklen Wärmestrahlen vollkommen eben so gut durch, wie der reine farblose Schwefelkohlenstoff. Er benutzte diese Eigenschaft, um die dunklen Wärmestrahlen des elektrischen Kohlenlichtes mit Ausschluss aller gleichzeitig leuchtenden in einem Brennpunkte zu vereinigen. Unter den verschiedenen Anordnungen, durch welche er diesen Zweck erreichte, ist folgende die zweckmässigste: Hinter den Kohlenspitzen, zwischen welchen der Flammenbogen übergeht, wird ein Hohlspiegel von 13 cm Brennweite und 21 cm Durchmesser so aufgestellt, dass das von demselben reflectirte Strahlenbündel schwach convergirt. In den Weg dieses Strahlenbündels, etwa 1 m von den Kohlenspitzen entfernt, wird dann ein Glaskölbchen von 5 bis 15 cm Durchmesser aufgestellt, welches mit der Jodlösung gefüllt ist. Dieselbe dient hier zugleich als Filtrum für die sichtbaren Strahlen, welche es zurückhält, und als Linse für die durchgehenden Strahlen. Brachte man Papier in den Brennpunkt des Kölbchens, so wurde es sogleich entzündet, während ein Stück platinirter Platinfolie in diesem Brennpunkte hellroth-, ja weissglühend wird.

Die auf der Platinplatte concentrirten dunklen Wärmestrahlen werden also hier in leuchtende Strahlen verwandelt, eine Erscheinung, welche Tyndall mit dem Namen der Calorescenz bezeichnet. (Phil. Magaz. May und June 1866.)

Die Idee, dass möglicher Weise die ultrarothen Wärmestrahlen durch Verwandlung in brechbarere sichtbar gemacht werden könnten, wie dies für die ultravioletten Strahlen durch Verwandlung in weniger brechbare (Fluorescenz) geschieht, ist allerdings von anderen Physikern schon vor

Tyndall ausgesprochen, aber von keinem genügend experimentell nachgewiesen worden.

133 **Ungleichheit des Absorptions- und Diffusionsvermögens für die Strahlen verschiedener Wärmequellen.** Da die unvollkommen diathermanen Körper bald die Wärmestrahlen der einen, bald die der anderen Wärmefarbe vorzugsweise absorbiren, so fragt es sich, ob nicht auch bei den athermanen Körpern etwas Aehnliches stattfindet, d. h. ob die athermanen Körper die Wärmestrahlen aller Arten mit gleicher Leichtigkeit absorbiren oder nicht?

Um diese Frage zu beantworten, stellte Melloni folgende Versuche an: Aus einer und derselben Kupfertafel wurden eine Anzahl Scheiben geschnitten, deren Durchmesser nur wenig grösser war als der Durchmesser der äusseren Oeffnung des an die thermo-elektrische Säule angesetzten conischen Reflectors; alle diese Scheiben wurden auf der einen Seite durch Russ geschwärzt, auf der anderen Seite aber mit einem gleichmässigen Anstriche der zu prüfenden Substanz versehen; diese Scheiben wurden nun nach einander dicht vor die Oeffnung des conischen Reflectors gebracht, indem die geschwärzte Seite der Säule, die andere aber der Wärmequelle zugekehrt war. Durch die an der Vorderseite absorbirten Wärmestrahlen wurde die Platte erwärmt und sandte in Folge dessen auf der anderen Seite Wärmestrahlen nach der Säule. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche.

Namen der Körper	Glühendes Platin	Kupfer von 400°	Kupfer von 100°
Kienruss	100	100	100
Bleiweiss	56	89	100
Hausenblase	54	64	91
Tusch	95	87	85
Gummilack	47	70	72
Blanke Metallfläche	13·5	13	13

Es ist hier das Absorptionsvermögen des Kienrusses mit 100 bezeichnet und damit das Absorptionsvermögen der anderen Körper verglichen worden, indem man einmal eine auf beiden Seiten berusste Scheibe und darauf die nur auf der einen Seite berusste, auf der anderen mit dem zu untersuchenden Körper überstrichene vor die Säule setzte. Man sieht aus dieser Tabelle, dass das Bleiweiss bei weitem weniger Wärmestrahlen absorbirt als der Kienruss, wenn das glühende Platin als Wärmequelle dient; die von dem auf 400° erwärmten Kupferbleche aus-

gehenden Strahlen werden schon vollständiger von Bleiweiss absorbirt; die Wärmestrahlen endlich, welche von der nur auf 100° erwärmten Wärmequelle ausgehen, werden durch das Bleiweiss eben so vollständig absorbirt als vom Kienruss.

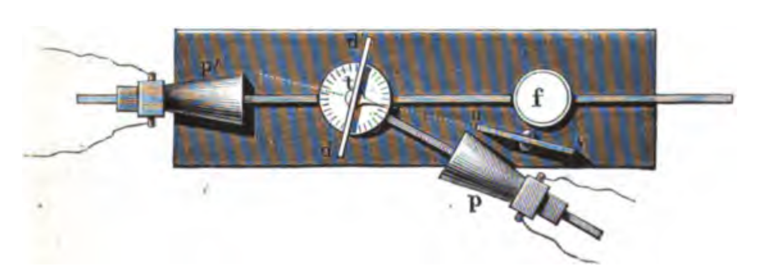
Der Tusch zeigt ein umgekehrtes Verhalten; er absorbirt die Strahlen, welche von einer Wärmequelle von geringer Temperatur herkommen, weniger gut als die vom glühenden Platin ausgesandten.

Das Bleiweiss absorbirt also vorzugsweise die weniger brechbaren Wärmestrahlen, der Tusch hingegen die brechbareren.

Der Kienruss absorbirt unter allen bekannten Körpern die Wärmestrahlen am vollständigsten; es folgt aber daraus doch noch nicht, dass er wirklich die Wärmestrahlen aller Wärmequellen in gleichem Verhältniss absorbirt. Die vollständige Kenntniss der Art und Weise, wie der Kienruss die verschiedenen Wärmestrahlen absorbirt, ist aber von der höchsten Wichtigkeit, weil alle Thermoskope, welche man zur Untersuchung der strahlenden Wärme anwendet, mit Russ überzogen sind. Bei allen Untersuchungen mit der Thermosäule wurde stillschweigend angenommen, dass der Kienruss alle Wärmestrahlen gleichförmig absorbire, und alle aus den Beobachtungen mit diesem Instrumente gezogenen Folgerungen würden falsch sein, wenn die Voraussetzung unwahr wäre; Melloni hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung durch folgende Versuche bewiesen.

Es sei $d d'$, Fig. 294, die Horizontalprojection einer auf beiden Seiten berussten Scheibe von Kupferblech, welche 15 bis 20 cm Durchmesser

Fig. 294.



hat. Vor der Scheibe $d d'$ ist ein Metallschirm $u v$ aufgestellt, welcher die Thermosäule in p vor der directen Wirkung der von der Wärmequelle bei f ausgehenden Strahlen schützt. Die Thermosäule ist am Ende eines horizontalen Stabes befestigt, welcher um die Axe t drehbar ist, so dass man die Thermosäule leicht von p nach p' und wieder zurückbringen kann. Der Winkel, welchen die Axe der Thermosäule mit der Ebene von $d d'$ macht, ist in beiden Lagen derselbe, d. h. es ist Winkel $p t d$ gleich Winkel $p' t d$. Zuerst wurde nun die Säule in die Lage p' gebracht; die Scheibe $d d'$ erwärmt sich durch die von f ausgehenden und auf der Vorderseite von $d d'$ absorbirten Strahlen, und in

Folge dieser Erwärmung sandte dann die hintere Seite der Scheibe selbst Wärmestrahlen nach der Thermosäule. Man rückte die Wärmequelle so, dass das Maximum der Wirkung auf die Thermosäule in p' eine Ablenkung von ungefähr 12° hervorbrachte. Nun wurde die Säule nach p gebracht; jetzt musste die Ablenkung grösser sein, denn die vordere Fläche sandte nicht allein Wärmestrahlen in Folge der Erwärmung der Scheibe aus, sondern sie zerstreute auch einen Theil der von f kommenden Wärmestrahlen. Diese Versuche gaben folgende Resultate:

	Wirkungen der	
	hinteren Fläche	vorderen Fläche
Metall von 400°		
Ablenkungen	12·36°	14·58°
Entsprechende Kräfte	100	118
Glühendes Platin		
Ablenkungen	12·26°	14·35°
Entsprechende Kräfte	100	117
Locatelli's Lampe		
Ablenkungen	11·83°	14·08°
Entsprechende Kräfte	100	119

Die Wirkungen, welche die hintere und die vordere Fläche hervorbringen, stehen also stets in demselben Verhältnisse, in dem Verhältnisse von 100 zu 118, welche Wärmequelle man auch anwenden mag. Auf der Vorderfläche findet also eine schwache Diffusion statt, aber das Verhältniss zwischen Diffusion und Absorption ist stets dasselbe; der Kienruss hat also in der That für Wärmestrahlen aus allen Quellen gleiches Absorptionsvermögen.

Da der Kienruss alle Wärmestrahlen fast ganz absorbirt, so ist er so zu sagen schwarz für die Wärmestrahlen wie für die Lichtstrahlen.

Nun drängt sich die interessante Frage auf, ob es Körper giebt, welche alle Wärmestrahlen gleich gut zerstreuen, also Körper, welche für die Wärmestrahlen das sind, was ein weisser Körper für das Licht ist. Solche wärmeweissen Körper sind nun die Metalle; denn aus der Tabelle auf S. 574 sehen wir, dass sie die Wärmestrahlen aller Arten in

gleichem Maasse absorbiren, folglich müssen sie auch alle Wärmestrahlen in gleichem Maasse zerstreuen.

Aus der auf S. 574 angeführten Tabelle ersieht man ferner, dass das Bleiweiss nicht alle Wärmearten gleich gut absorbirt, und daraus folgt dann, dass auch sein Diffusionsvermögen für die Wärmestrahlen verschiedener Wärmequellen sehr ungleich sein müsse. Melloni hat dies auch durch den Versuch direct bewiesen, indem er statt der oben besprochenen dünnen Metallscheibe dd' eine solche anwandte, welche nur auf der Rückseite geschwärzt, auf der Vorderseite aber mit Bleiweiss angestrichen war. Wenn sich nun die thermo-elektrische Säule in p' befand, so wurde sie nur durch die von der Scheibe in Folge ihrer Erwärmung ausgestrahlte Wärme afficirt; befand sich aber die Säule in p, so wirkten ausserdem auch noch die an der Vorderfläche zerstreuten Strahlen auf dieselbe. Die Resultate dieser Versuche waren folgende:

	Wirkungen der	
	hinteren schwarzen Fläche	vorderen weissen Fläche
Metall von 400°		
Ablenkungen	11·51°	15·96°
Kräfte	93	129
Glühendes Platin		
Ablenkungen	10·32°	18·68°
Kräfte	84	152
Locatelli's Lampe		
Ablenkungen	8·13°	21·05°
Kräfte	69	181

Es sind also

die Ausstrahlungen der Hinterfläche	93	84	69
die entsprechenden Ausstrahlungen der Vorderfläche	129	152	181
das Verhältniss beider	$^{10}/_{14}$	$^{10}/_{18}$	$^{10}/_{26}$.

Die weisse Fläche hat also nicht gleiches Absorptions- und Diffusionsvermögen für alle Wärmearten. Die Strahlen des auf 400° erhitz-

ten Metalls werden von derselben fast eben so gut absorbirt als von der schwarzen; eine stärkere Diffusion und eine geringere Absorption erleiden die Strahlen des glühenden Platins, und dieses Verhältniss ändert sich noch mehr für die Locatelli'sche Lampe. Die weisse Fläche verhält sich demnach gegen die Wärmestrahlen wie eine farbige gegen das Licht; sie zerstreut nämlich Strahlen gewisser Wärmefarben, während sie andere Wärmestrahlen nicht zerstreut, sondern absorbirt.

Wenn nun aber irgend eine rauhe Oberfläche gewisse Strahlenarten in stärkerem Verhältniss absorbirt als andere, so ist klar, dass die von ihr diffundirten Strahlen im Allgemeinen in anderer Weise zusammengesetzt sein werden als die auffallenden, dass also die Beschaffenheit der diffusen Wärme von der ursprünglichen verschieden ist. Knoblauch hat dies durch zahlreiche Versuche dargethan (Pogg. Ann. Bd. LXXI und Bd. CIX). So liess z. B. eine rothe Glasplatte 50 Proc. der direct von einer Argand'schen Lampe kommenden Strahlen durch, während dasselbe Glas 60 Proc. derjenigen Strahlen durchliess, welche von der Argand'schen Lampe kommend von einer Bleiweissfläche diffundirt worden waren.

Um den Effect der diffundirten Strahlen rein zu erhalten und die Mitwirkung von Strahlen auszuschliessen, welche von einer Erwärmung der diffundirenden Oberfläche herrühren könnte, waren die zu prüfenden Substanzen auf metallene Hohlwürfel aufgetragen, welche Wasser von der Temperatur der Umgebung enthielten. Die zu vergleichenden Flächen befanden sich auf verschiedenen Würfeln, um einen und denselben nicht zu lange den Wärmestrahlen auszusetzen. Ueberdies wurde jede Beobachtung möglichst beschleunigt.

Die folgende Tabelle enthält einen Theil der Resultate, die Knoblauch mit Sonnenstrahlen experimentirend erhalten hat. Die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen geben an, wie viel Procent der unreflectirten Strahlen und wie viel Procent der von verschiedenen Oberflächen diffundirten Strahlen von denjenigen diathermanen Körpern durchgelassen werden, welche in der ersten Verticalreihe aufgezählt sind.

Diathermane Körper	Unreflectirte Wärmestrahlen	Wärmestrahlen diffundirt von			
		Platin	Gyps	Carmin	weissem Sammet
Rothes Glas	38	36	48	56	48
Grünes Glas	11	12	20	14	20
Farbloses Glas	62	61	89	89	89
Alaun	54	51	69	69	69
Kalkspath	62	60	89	89	89

In gleicher Weise mit Wärmestrahlen experimentirend, welche von einer Argand'schen Lampe (ohne Glascylinder) ausgegangen waren, erhielt er folgende Resultate:

Diathermane Körper	Unreflectirte Wärmestrahlen	Wärmestrahlen diffundirt von		
		Bleiweiss	Carmin	Chromgelb
Rothes Glas	50	60	64	60
Alaun	26	31	37	31
Kalkspath	60	80	89	80

Diathermane Körper	Unreflectirte Wärmestrahlen	Wärmestrahlen diffundirt von		
		Silber	Platin	Eisen
Rothes Glas	59	60	60	60
Alaun	38	38	38	38
Kalkspath	60	60	60	60

Man sieht zunächst aus diesen Tabellen, dass die von rauhen Metallflächen diffundirten Strahlen fast ganz in demselben Verhältniss von den genannten diathermanen Körpern durchgelassen werden, wie die directen Strahlen der Sonne oder der Argand'schen Lampe, dass also die von Metallflächen diffundirten Wärmestrahlen die gleiche Zusammensetzung haben wie die auffallenden, dass also die Metallflächen die Wärmestrahlen verschiedener Wellenlängen gleich gut diffundiren oder, mit anderen Worten, dass rauhe Metallflächen für Wärmestrahlen dasselbe sind, wie weisse Körper für das Licht.

Anders verhält es sich mit den übrigen der oben genannten diffundirenden Oberflächen, welche sich in Beziehung auf Wärmestrahlen ebenso verhalten, wie farbige Körper in Beziehung auf Licht. Diese Oberflächen absorbiren die Wärmestrahlen gewisser Wärmequellen stärker als andere, weshalb die von ihnen diffundirten Wärmestrahlen in anderer Weise zusammengesetzt sein müssen als die auffallenden.

Dieselbe diffundirende Oberfläche wirkt aber, wie leicht begreiflich ist, nicht gleich modificirend auf Wärmestrahlen verschiedener Quellen.

So ergab sich z. B., dass rothes Glas 25 Proc., Alaun 15 Proc., Kalkspath 26 Proc. der Strahlen durchlässt, welche von einem auf 80° erwärmten Eisenblech herkommen, mögen dieselbe nun direct auf die diathermane Platte fallen oder erst von einer mit Carmin angestrichenen Fläche diffundirt worden sein. Hier fällt also die Verschiedenheit zwischen den directen und den diffundirten Strahlen ganz weg. Gleiches ergiebt sich für diese Wärmequelle auch bei Anwendung anderer diffundirenden Oberflächen.

Dies Resultat zeigt, dass unter den Strahlen, welche das auf 80° erwärmte Eisenblech aussendet, diejenigen fehlen, welche vorzugsweise von den verschiedenen diffundirenden Oberflächen absorbirt werden.

134 **Das thermische Strahlungsvermögen der Gase.** Da das thermische Absorptionsvermögen der Körper ihrem Strahlungsvermögen vollkommen parallel läuft, so müssen diejenigen Gase, welche stark absorbirend auf die dunklen Wärmestrahlen wirken, auch ein starkes Strahlungsvermögen besitzen. Tyndall hat dies in folgender Weise nachgewiesen. Vor der mit zwei conischen Reflectoren versehenen Thermosäule *P*, Fig. 295, wird auf der einen Seite ein Argand'scher Brenner

Fig. 295.



aufgestellt, auf welchen eine nicht ganz bis zur Rothglühhitze erwärmte Metallkugel aufgelegt wird. Um die Strahlung dieser Kugel von der Thermosäule abzuhalten, dient der doppelte Schirm *S*. Wenn kein Gas

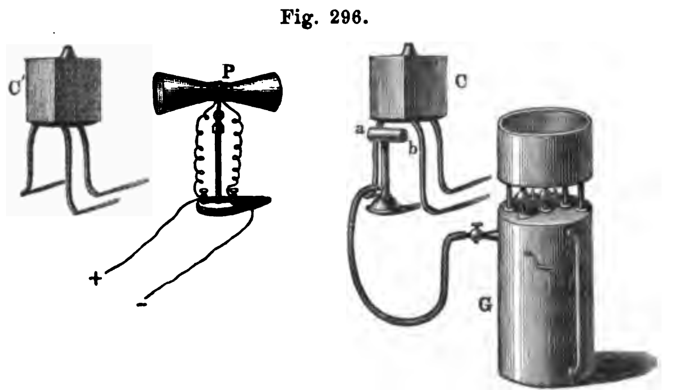
aus dem Gasometer ausströmt, so steigt von der heissen Kugel nur erhitzte Luft auf, welche nur ein schwaches Strahlungsvermögen besitzt und deren geringe Wirkung auf die Säule man durch einen Leslie'schen Würfel neutralisiren kann, welcher Wasser enthält, welches nur wenig wärmer ist als die Umgebung. Lässt man aber, nachdem auf diese Weise die Galvanometernadel auf 0 gebracht worden ist, ein stark absorbirendes Gas aus einem Gasometer durch das Kautschukrohr $t\,t'$ und den Argand'schen Brenner ausströmen, so dass dasselbe an der heissen Kugel erhitzt vor dem Schirm S aufsteigt, so wird es in der Richtung der kleinen Pfeile gegen die Thermosäule strahlen und eine mehr oder minder grosse Ablenkung des Galvanometers bewirken. In der zweiten Columne der folgenden Tabelle ist angegeben, wie gross die Ablenkung war, wenn das in der ersten Columne genannte Gas aus dem Brenner aufstieg.

Luft	unmerklich
Kohlenoxydgas	12°
Kohlensäure	18
Stickoxydulgas	29
Oelbildendes Gas	53

Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff verhalten sich wie atmosphärische Luft.

Eine andere Methode, das Strahlungsvermögen der Gase nachzuweisen, ist folgende: Auf jeder Seite der Thermosäule P, Fig. 296, wird ein mit kochendem Wasser gefüllter Leslie'scher Würfel so aufgestellt,

Fig. 296.

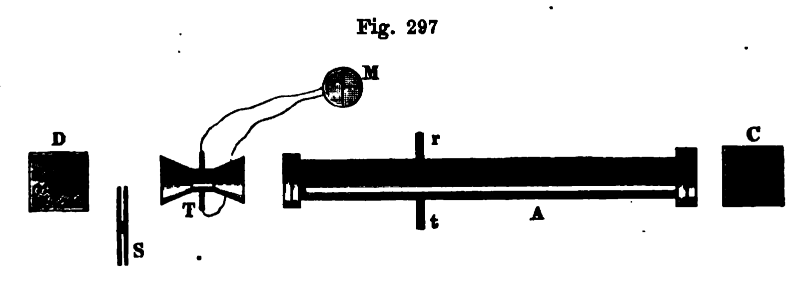


dass jeder derselben eine blank polirte, also schlecht strahlende Fläche der Thermosäule zukehrt. Vor dem Würfel C ist aber ein Metallrohr $a\,b$ aufgestellt, welches oben mit einem Schlitz versehen ist, aus welchem Gas aufwärts ausströmt, wenn dasselbe aus dem Gasometer G durch einen Kautschukschlauch in $a\,b$ einströmt. Sobald ein Strom irgend eines der stark absorbirenden Gase, etwa Leuchtgas, an der blanken warmen

Fläche vorbeiströmt, wird ihr Ausstrahlungsvermögen bedeutend erhöht, gleichsam als hätte man sie mit einer Firnissschicht überzogen.

Tyndall hat das starke Strahlungsvermögen gewisser Gase und Dämpfe noch auf eine dritte Art nachgewiesen. Die Wärmequellen *C* und *D*, Fig. 297, wurden entfernt und in die Röhre *A* so viel von einem stark absorbirenden Gas oder Dampf eingelassen, bis die Spannkraft

Fig. 297



desselben 13 mm betrug. Liess man nun getrocknete Luft in die Röhre einströmen, so erfolgte eine bedeutende Ablenkung der Multiplicatornadel, welche eine Erwärmung des Gases andeutete. — Nach und nach ging nun die Nadel wieder auf 0° zurück. War dies erfolgt, so wurde die Röhre *A* mittelst der Luftpumpe evacuirt und nun erfolgte ein Ausschlag der Nadel nach der entgegengesetzten Seite.

Tyndall bezeichnet mit dem Namen der dynamischen Strahlung und der dynamischen Absorption die Wirkungen, welche der durch Einströmen von Luft erwärmte und der durch Evacuiren erkaltete Dampf auf den Thermomultiplicator ausübt.

Die Ablenkungen der Multiplicatornadel, welche durch die dynamische Strahlung und Absorption bei der obigen Verfahrungsweise bewirkt wurden, hatten verschiedene Werthe für verschiedene Dämpfe und zwar für

	Strahlung	Absorption
Schwefelkohlenstoff . . .	14°	6°
Benzol	30	14
Alkohol	50	27·5
Schwefeläther	64	34
Essigäther	70	43

Man sieht, dass das dynamische Strahlungsvermögen derjenigen Dämpfe das bedeutendste ist, welche am kräftigsten absorbirend auf die dunklen Wärmestrahlen wirken.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: Die durch die Luft bei ihrem Eintreten erzeugte Wärme theilt sich dem Dampfe mit, welcher dadurch temporär eine Quelle strahlender Wärme wird. Das Umgekehrte findet statt, wenn die Röhre ausgepumpt wird; der Dampf wird abgekühlt, seine grosse Absorptionswirkung auf die Wärme, welche

von der der Röhre zugewendeten Seite der Thermosäule ausgestrahlt wird, bewirkt eine Erkaltung derselben.

Polarisation der Wärmestrahlen. Melloni hat die Polarisation der strahlenden Wärme durch folgenden Versuch nachgewiesen. An jedem Ende einer metallenen Röhre war ein Ring drehbar, welcher eine Säule von 8 bis 10 ganz dünnen Glimmerblättchen trug, die so aufeinandergelegt waren, dass die Ebene der optischen Axen für alle diese Blättchen dieselbe Lage hatte; vor dieser Röhre befand sich eine Steinsalzlinse, in deren Brennpunkte die Wärmequelle aufgestellt war, so dass ein Bündel paralleler Wärmestrahlen auf die erste Glimmersäule fiel; auf der anderen Seite der Röhre war die thermo-elektrische Säule aufgestellt. Je nachdem die Ringe mit den Glimmersäulen um die Axe der Röhre gedreht wurden, konnte man die Glimmersäulen nach Belieben so stellen, dass ihre Polarisationsebenen parallel waren, oder dass sie sich rechtwinklig kreuzten. Ausserdem war aber noch die Einrichtung getroffen, dass man die Neigung der Glimmersäule gegen die Axe der Röhre ändern konnte. 135

Die Wärmemenge, welche durch die beiden Glimmersäulen hindurchgeht, ist nun sehr ungleich, je nachdem die Polarisationsebenen der beiden Glimmersäulen parallel oder gekreuzt sind, wie man dies aus folgender Tabelle ersieht, welche die Resultate einer der zahlreichen

Neigung der Säulen gegen die Richtung der durchgehenden Strahlen	Ablenkende Kraft der durchgelassenen Wärmestrahlen für	
	parallele Säulen	gekreuzte Säulen
45°	26·5	14·9
43	28·5	14·3
41	30·2	13·3
39	31·9	16·2
37	32·5	10·8
35	32·9	9·3
33	32·8	7·8
31	30·8	6·1
29	28·0	4·6
27	24·3	3·3
25	19·9	2·1
23	15	1·4

von Melloni über die Polarisation der strahlenden Wärme angestellten Versuchsreihen enthält. Jede der beiden Glimmersäulen war bei dieser Versuchsreihe aus 20 Glimmerblättchen zusammengesetzt.

Wenn die Säulen gekreuzt sind, lassen sie also in der That weniger Wärmestrahlen durch als wenn sie parallel sind, und zwar wächst der Unterschied um so mehr, je mehr sich die Ebene der Glimmerblättchen der Richtung der durchgehenden Wärmestrahlen nähert; die Glimmersäulen polarisiren also die Wärmestrahlen durch Brechung um so vollständiger, je schräger sie hindurchgehen.

Forbes, welcher die ersten Versuche über die Polarisation der strahlenden Wärme angestellt hatte, glaubte aus seinen Beobachtungen den Schluss ziehen zu müssen, dass die Wärmestrahlen verschiedener Wärmequellen ungleich polarisirbar seien, was nach Melloni's Versuchen durchaus nicht der Fall ist.

Auch durch Turmalinplatten lassen sich die Wärmestrahlen polarisiren. Ferner zeigt ein zwischen die beiden Glimmersäulen gebrachtes Glimmerblättchen die Erscheinung der Depolarisation der Wärmestrahlen ganz in der Art wie eine doppelt brechende Krystallplatte, welche, zwischen die gekreuzten Spiegel des Polarisationsapparates gebracht, das Gesichtsfeld wieder hell machen kann; daraus geht dann hervor, dass die strahlende Wärme auch der doppelten Brechung fähig ist. Auch die elliptische Polarisation der Wärmestrahlen ist nachgewiesen, ja sogar das Axenverhältniss der Ellipsen dabei gemessen worden. (Knoblauch.) Ohne über die Gränzen unseres Lehrbuchs hinauszugehen, dürfen wir jedoch diesen interessanten Gegenstand nicht weiter verfolgen.

136 **Interferenz der Wärmestrahlen.** Nach Allem, was wir bis jetzt über Wärmestrahlen kennen gelernt haben, nachdem nachgewiesen worden war, dass sie ihrem Wesen nach identisch sind mit den Lichtstrahlen, liess sich nicht zweifeln, dass sie auch Interferenzerscheinungen zeigen müssen, allein erst Knoblauch hat dies auf unzweifelhafte Weise durch den Versuch (Pogg. Annal. Bd. CVIII) unter anderen auf folgende Weise dargethan.

Die von einem Heliostat reflectirten, durch einen Spalt von 4 bis 6 mm Weite in ein finsteres Zimmer eintretenden Sonnenstrahlen fielen in 2·3 m Abstand vom Fenster auf ein Glasgitter, hinter welchem eine achromatische Linse aufgestellt war, welche die Beugungsspectra ungefähr in einer Entfernung von 0·5 m entwarf. An dem Orte dieser Spectra wurde nun eine quadratische Thermosäule aufgestellt, deren vordere Oeffnung durch Flügel enger oder weiter gemacht werden konnte.

Als die Thermosäule so aufgestellt war, dass das weisse Mittelbild OO, Fig 298, auf die Thermosäule fiel, ergab sich (je nach der Feinheit des Gitters) eine Ablenkung der Multiplicatornadel von 2 bis 18°. Als die Thermosäule in den Zwischenraum zwischen dem weissen Mittel-

bilde und dem ersten Spectrum rechts oder links aufgestellt wurde, ging die Nadel auf 0⁰ zurück; sie wurde aber wieder auf 0·6⁰ bis 0·7⁰ abgelenkt, als die Thermosäule an die Stelle eines der ersten Seitenspectra *R V* gestellt wurde.

Fig. 298.



Am reinsten war die Erscheinung bei fein geritzten Bergkrystallplatten. An verschiedenen Stellen des Beugungsbildes ergaben sich folgende Ablenkungen:

Weisses Mittelbild	2⁰
Erster dunkler Zwischenraum . .	0
Erstes Seitenspectrum	1·25
Zweiter dunkler Zwischenraum .	0
Zweites Seitenspectrum	0·87

Mit einem Steinsalzgitter und einer Steinsalzlinse ergaben sich folgende Resultate:

Weisses Mittelbild.	17·25⁰
Erster dunkler Zwischenraum . .	0·5
Erstes Spectrum	3·5

Dass hier für den dunklen Zwischenraum noch eine kleine Ablenkung zurückblieb, rührt nur von einer bei diesem Material unvermeidlichen Diffusion der Strahlen her.

Gesetze des Erkaltens. Seit Newton, welcher zuerst einige Grundsätze über das Erkalten der Körper aufgestellt hat, sind von vielen Gelehrten experimentale und mathematische Untersuchungen darüber angestellt worden, doch blieb die Frage von unüberwindlichen Schwierigkeiten umgeben, bis Dulong und Petit sie vollständig lösten. Ihre Arbeit wurde im Jahre 1818 von der Akademie der Wissenschaften zu Paris gekrönt. **137**

Der Apparat, den sie zu ihren Versuchen anwandten, ist Fig. 299 (a. f. S.) abgebildet; das kupferne Gefäss *a* ist mit Wasser angefüllt, welches durch fortwährende Bewegung und Erneuerung auf constanter Temperatur erhalten wird; *b* ist ein Ballon von Kupfer, welcher 30 cm Durchmesser hat und innen geschwärzt ist; er ist in das Wasserbad eingesenkt und durch die Träger *c* gehalten. Auf den breiten wohl abgeschliffenen

Rand des Ballons wird eine vollkommen ebene Platte *d* von dickem Glase aufgesetzt, auf welche dann eine weite Glasröhre ganz so aufgesetzt wird, wie eine Glasglocke auf den Teller der Luftpumpe. Diese

Fig. 299.



Röhre ist oben mit einem Hahn *f* versehen und durch die Bleiröhre *g* mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, von welcher in unserer Figur der Teller *h* gezeichnet ist. Das Rohr *k* ist mit Chlorcalcium gefüllt, welches dazu dient, das aus dem Gasometer *l* kommende Gas zu trocknen, wenn man Versuche über das Erkalten in verschiedenen Gasen anstellen will. Die Körper, welche man in diesem Apparate erkalten lässt, sind grosse Thermometer mit kugelförmigem Gefässe von 3 bis 6 cm Durchmesser. Diese Thermometer sind mittelst eines Korkstopfens in der Glasplatte *d* befestigt und können mit dieser abgehoben und bis auf 100^0, 200^0 oder 300^0 erwärmt werden.

Wenn das Thermometer bis auf die gehörige Temperatur erwärmt ist, wird es rasch in den Ballon gebracht, die Röhre *e* aufgesetzt und die Luft rasch ausgepumpt. Das Thermometer sinkt nun fortwährend, und man beobachtet in mehr oder weniger nahe auf einander folgenden Momenten die Temperaturabnahme, indem man zugleich die einer jeden Temperaturabnahme entsprechende Zeit mit Hülfe einer Uhr bestimmt.

Auf diese Weise haben Dulong und Petit viele Versuche ausgeführt. Die Tabelle (a. f. S.) enthält die Resultate einer solchen Versuchsreihe, bei welcher stets dasselbe Thermometer angewandt wurde, während die Temperatur des Wasserbades und der Hülle *b* abänderte.

Unter Geschwindigkeit des Erkaltens ist immer die Temperaturerniedrigung zu verstehen, welche das Thermometer während

Temperatur-überschuss des Thermometers	Geschwindigkeit des Erkaltens				
	Hülle von 0°	Hülle von 20°	Hülle von 40°	Hülle von 60°	Hülle von 80°
240°	10·69°	12·40°	14·35°	—	—
220	8·81	10·41	11·98	—	—
200	7·40	8·58	10·01	11·64°	13·45°
180	6·10	7·04	8·20	9·55	11·05
160	4·89	5·67	6·61	7·68	8·95
140	3·88	4·57	5·32	6·14	7·19
120	3·02	3·56	4·15	4·84	5·64
100	2·30	1·74	3·16	3·68	4·29
80	1·74	1·99	2·30	2·73	3·19
60	—	1·40	1·62	1·88	2·17

einer Minute erleidet. Wenn z. B. die Hülle eine Temperatur von 0°, das Thermometer aber eine um 240° höhere Temperatur hat, so sinkt es in einer Minute um 10·69°; wenn aber das Thermometer auf 100° erkaltet ist, so nimmt seine Temperatur in einer Minute nur noch um 2·3° ab.

Newton hatte geglaubt, dass der Wärmeverlust eines Körpers in jedem Augenblicke seinem Temperaturüberschusse proportional sei; die oben angeführte Versuchsreihe zeigt aber, dass dies nicht der Fall ist.

Wenn das Thermometer bei einem Temperaturüberschusse von 80° in einer Minute um 1·74° erkaltet, so müsste es nach dem Newton'schen Gesetze bei einem Temperaturüberschusse von 160° in einer Minute um 3·48° und bei 240° in einer Minute um 5·22° erkalten, während nach den Dulong'schen Versuchen bei einem Temperaturüberschusse von 160° und 240° die Erkaltung weit rascher vor sich geht.

Das Newton'sche Gesetz ist nur so lange annähernd richtig, als der Temperaturüberschuss nicht über 40° bis 50° beträgt; die Erkaltungsgeschwindigkeit wächst in einem weit rascheren Verhältniss als der entsprechende Temperaturüberschuss.

Man sieht auch aus obiger Tabelle, dass bei gleichem Temperaturüberschusse die Geschwindigkeit des Erkaltens noch von der Temperatur der Hülle abhängig ist. Wenn z. B. die Hülle 80° warm ist, so ist bei gleichem Temperaturüberschusse die Geschwindigkeit des Erkaltens fast doppelt so gross als bei einer Hülle von 0°.

Die höhere Mathematik gestattet, für die Erkaltungsgeschwindigkeit und die dadurch in gewisser Zeit erlangte Temperatur Formeln zu entwickeln. Lässt man als erste Annäherung Newton's Gesetz gelten, und bezeichnet mit v die Erkaltungsgeschwindigkeit, das ist den

Temperaturabstieg in der Zeiteinheit, mit z die Zeit (Anzahl der Minuten), mit t_0 den Ueberschuss der Anfangstemperatur zur Zeit o, mit t den Temperaturüberschuss nach der Zeit z, so gelten die beiden Formeln:

$$v = t \; log.\, nat.\; m$$

$$t = t_0 \left(\frac{1}{m}\right)^z$$

worin m eine Constante ist, die von der Beschaffenheit des Körpers und seiner Umgebung abhängt.

Genauer erhält man nach Dulong und Petit die Erkaltungsgeschwindigkeit und die Temperaturen durch die Formeln:

$$v = t\,(\alpha + 2\beta\, z)\; log.\, nat.\; m$$

$$t = t_0 \left(\frac{1}{m}\right)^{\alpha z + \beta z^2},$$

worin m, α und β drei Constanten sind, zu deren Bestimmung mindestens drei Beobachtungen gemacht werden müssen.

Die Anwendung dieser Formeln setzt voraus, dass der erkaltende Körper in allen Theilen dieselbe Temperatur besitze, also sehr gut leite oder wenn er flüssig ist, stets umgerührt werde, ferner dass die Temperatur der Umgebung constant bleibe.

Ist der erkaltende Körper ausserdem noch von festen Hüllen umschlossen, so werden die Formeln viel complicirter. Es gilt dann für die Erkaltungsgeschwindigkeit

$$v = m\, a^{\vartheta}\,(a^t - 1) + n \,.\, p^c \,.\, t^b,$$

worin bedeuten:

- m eine von der Oberfläche des Körpers und der Hülle und deren Abstand abhängige Constante,
- a die Zahl 1·0077,
- b die Zahl 1·233,
- c eine, vom umgebenden Gas abhängige Constante (für Luft 0·45, für H 0·38, für CO_2 0·517),
- p die Spannkraft des umgebenden Gases,
- n eine andere von der Oberfläche und dem Gase abhängige Constante,
- ϑ die constante Temperatur der Hülle,
- $\vartheta + t$ die veränderliche Temperatur des erkaltenden Körpers.

138 **Mechanische Wirkungen der Wärmestrahlen, Radiometer.** Schon 1825 wurde von Fresnel, dann später von Mark, Watt, C. H. Pfaff, Muncke und einigen anderen Physikern beobachtet, dass Wärmestrahlen, welche auf leicht bewegliche Körper auffallen, auf dieselben abstossend einwirken. Diese Erscheinung wurde jedoch meist

nur als eine Wirkung von Luftströmungen angesehen, welche durch die Erwärmung entstanden waren.

Seit 1873 hat aber William Crookes von Neuem die Aufmerksamkeit der Phyiker auf diese Erscheinung gelenkt, da es ihm gelungen war, auch in sehr verdünnten, beinahe ganz luftleeren Räumen dieselbe abstossende Wirkung der Wärme- und Lichtstrahlen auf leicht bewegliche geschwärzte Körper nachzuweisen. Am auffallendsten zeigt sich diese Erscheinung an einem Apparate, den Crookes Radiometer genannt hat, und den man auch wohl als „Lichtmühle" bezeichnet. Derselbe besteht in seiner gewöhnlichen Form aus einem mit einer Quecksilberluftpumpe entleerten Glasgefässe, Fig. 300, in dessen Innerem auf einer feinen Nadelspitze ein Glashütchen ruht, an welchem vier Flügel aus geglühtem Glimmer durch dünnen Platindraht befestigt sind, so dass eine Art Schaufelrad mit vertical stehender Axe gebildet wird. Die Flügel sind sämmtlich auf Einer Seite mit Kienruss geschwärzt. Wird dieser Apparat dem Einfluss von hellen oder dunklen Wärmestrahlen ausgesetzt, so beginnen sich die Flügel so zu drehen, dass die geschwärzten Flächen zurückweichen. Es genügt dazu das diffuse Tageslicht oder die Annäherung einer Kerze, sogar die Annäherung der warmen Hand. Den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt rotirt der Apparat mit sehr gesteigerter Geschwindigkeit. Nähert man dagegen kalte Körper, übergiesst man die Aussenseite mit kaltem Wasser oder mit Aether, so rotirt der Apparat in umgekehrter Richtung, also im Sinne einer Anziehung der schwarzen Flächen von Seite des kalten Körpers.

Fig. 300.



Nach Crookes ist die Rotation am schnellsten, wenn die Verdün-

nung bis auf $\frac{4}{100000}$ des Atmosphärendruckes gebracht wird. Verdünnt man noch weiter, bis auf $\frac{1}{100000}$, so nimmt der Effect der Strahlung bis auf $\frac{1}{10}$ des Maximalwerthes ab.

Nachdem nun die zuerst von Crookes vermuthete directe mechanische Wirkung der Strahlen nicht wohl möglich ist, so muss nach einer anderen Erklärung gesucht werden. Es sind bisher vier verschiedene Theorien aufgestellt worden.

1. Die auf die kinetische Gastheorie gebaute Erklärung, welche von Tait und Dewar, sowie jetzt auch von Crookes und den meisten anderen Physikern vertreten wird, nimmt an, dass zunächst die schwarzen Flächen der Flügel, da sie die Strahlen absorbiren, sich mehr erwärmen, als die nicht geschwärzten, welche die Strahlen reflectiren. Die Gasmolecüle, welche an die erwärmte schwarze Fläche stossen, werden daher erwärmt, also mit grösserer fortschreitender Geschwindigkeit reflectirt, als jene ist, mit der sie anstossen, während sie auf der nicht erwärmten glänzenden Seite keinen stärkeren Rückstoss erfahren. Da die schwarze Fläche, indem sie abstösst, auch Rückstoss erleidet, so muss sie zurückweichen. Bei Annäherung eines kalten Körpers wird die schwarze Oberfläche durch Ausstrahlung mehr abgekühlt als die glänzende. Die Luftmolecüle erleiden daher von ihr einen geringeren Rückstoss als von der glänzenden, es wird daher die letztere Seite zurückweichen müssen. Dass diese Wirkung nur bei grosser Verdünnung eintritt, erklärt sich durch den geringeren Luftwiderstand (nach einigen Physikern durch die grösseren Weglängen der Molecüle).

2. Die Evaporationstheorie von Osborne Reynolds nimmt an, dass auf den Flügeln minimale Spuren von Dämpfen (Wasser, Quecksilber) vorhanden seien, welche auf den schwarzen Oberflächen durch den Einfluss der dort absorbirten Wärmestrahlen entwickelt werden und dabei durch ihre Spannkraft eine Reaction ausüben. Govi vermuthet in ähnlicher Weise die Entwickelung auf den Oberflächen condensirter Gase.

3. Die Emissionstheorie Zöller's geht noch weiter und nimmt an, dass auch die festen Körper, wie Glas, Aluminium, Kohle, bei gewöhnlicher Temperatur eine minimale Verdampfung erleiden, und dass die vorwiegende Aussendung dieser Dämpfe von der erwärmten schwarzen Seite der Flügel dieselben in Rotation versetze.

4. Die Theorie von Finkener, welche annimmt, dass von der wärmeren schwarzen Seite zur kälteren Seite der Flügel Luftströmungen gehen, welche durch Reibung an den Rändern der Flügel dieselben mitnehmen.

Endlich haben noch überdies die Physiker Challis, J. Delsaulx, W. de Fonvielle und W. Hankel die Ursache der Radiometer-

bewegungen in der Elektricität gesucht. Da die Ansichten über diesen Gegenstand trotz der massenhaft angeschwollenen Literatur und zahlreichen Experimente noch nicht zu einem befriedigenden Abschluss gekommen sind, so beschränken wir uns mit der gegebenen Uebersicht der bis jetzt aufgestellten Theorien.

Sechstes Capitel.

Die meteorologischen Erscheinungen.

---

139 **Uebersicht der meteorologischen Erscheinungen, Aufgaben der Meteorologie.** Die Sonnenstrahlen bringen auf der Erdoberfläche eine grosse Reihe mannigfaltiger Wirkungen hervor, die wir, so weit sie nicht organisirte Wesen, sondern den Boden, die Luft und das Wasser betreffen, als meteorologische Erscheinungen bezeichnen. Das Studium derselben und die daraus zu ziehenden Nutzanwendungen beschäftigen eine eigene Wissenschaft, die Meteorologie. Wir können hier nur die Elemente derselben vortragen.

Wie schon angedeutet, lassen sich die Wirkungen der Sonnenstrahlen zunächst in drei Gruppen sondern. Die auffallendste Wirkung ist die Erwärmung des Bodens und die dadurch indirect eingeleitete Erwärmung der untersten Luftschichten. Die Sonnenstrahlen werden nämlich von der die Erde umgebenden Luftmasse nur theilweise absorbirt, wirken daher auch nur theilweise direct erwärmend auf die Luft ein. Dagegen werden die den Erdboden treffenden Strahlen nur zum geringen Theile reflectirt; der grössere Theil wird absorbirt und steigert folglich die Temperatur der obersten festen Erdrinde, durch Wärmeleitung werden dann von hieraus die angränzenden Luftschichten erwärmt.

Da die Intensität der Erwärmung von dem Neigungswinkel der Strahlen und dieser von der geographischen Breite abhängt, so ist damit die Verschiedenheit der Zonen bedingt; und da der Neigungswinkel ausserdem von dem Orte der Erde auf ihrer Bahn abhängt, so ergiebt sich hieraus der Wechsel der Jahreszeiten. Der erste

Theil der Meteorologie beschäftigt sich demnach mit der Vertheilung der Temperatur auf der Erdoberfläche nach Raum und Zeit.

Die zweite Gruppe meteorologischer Erscheinungen umfasst die Bewegungen der Luft. Durch die Erwärmung der Luft werden nämlich zunächst Dichtigkeits- und Druckänderungen hervorgebracht, welche dann zu Bewegungen der Luftmassen Anlass geben. Die Aenderungen des Luftdruckes, die Winde und Stürme fallen daher in dieses Gebiet.

Die dritte Gruppe betrifft die Veränderungen, welche im Zustande des Wassers hervorgebracht werden. Durch die Wärme der Sonnenstrahlen wird dasselbe verdampft, der Dampf in die Luft erhoben, daselbst wird er abgekühlt und so als Nebel, Wolken, Regen, Thau, Reif, Schnee, Hagel wieder condensirt. Alle diese Erscheinungen werden mit dem Namen Hydrometeore zusammengefasst.

Eine vierte Gruppe können wir aus jenen Lichterscheinungen bilden, welche wir in der freien Natur theils regelmässig, theils als seltene Phänomen zu beobachten Gelegenheit haben. Dieselben gehören streng genommen in die Optik; wir haben es aber vorgezogen, sie hier im Zusammenhange mit den anderen meteorologischen Phänomen zu besprechen.

Dagegen können wir die elektrischen und magnetischen Erscheinungen erst an einer späteren Stelle im dritten Bande behandeln.

Es ist die erste Aufgabe der Meteorologie, die aufgezählten Erscheinungen zu beobachten und zu beschreiben, sie messend zu verfolgen und in statistischer Form die beobachteten Thatsachen zu sammeln; ihre zweite Aufgabe ist sodann, diese Thatsachen zu erklären, d. h. sie auf allgemeine physikalische Gesetze zurückzuführen; ihre dritte Aufgabe würde sein, nach den erkannten Gesetzen künftige Erscheinungen vorauszubestimmen.

Die erste Aufgabe ist in sofern gelöst, als es gelungen ist, Instrumente zu construiren, mit Hilfe derer wir die meisten meteorologischen Erscheinungen messend beobachten, ja auch selbstthätig registriren lassen können. Auch ist bereits ein sehr ausgedehntes Netz von Beobachtungsstationen über der Erdoberfläche verbreitet. Trotzdem ist die Anzahl und die Vertheilung derselben ungenügend, denn wir bleiben im Ungewissen über die meteorologischen Verhältnisse grosser Flächen, welche theils in der Umgebung der Pole, theils im Innern grosser Continente gelegen sind und bisher der nöthigen Anzahl von Stationen entbehren. Die meteorologischen Vorgänge auf der Erdoberfläche sind aber zu sehr mit einander im Zusammenhang stehend, als dass es gelingen könnte, deren Gesetze zu erforschen, wenn wichtige Beobachtungsglieder fehlen.

Aus diesem Grunde ist denn auch die Lösung der zweiten Aufgabe, die Erklärung der Phänomene, nur theilweise und nicht immer mit der wünschenswerthen Sicherheit gelungen; bei vielen Phänomenen sind wir

nach langen Mühen erst dahin gelangt, einzusehen, dass wir nichts wissen, indem wir erkannt haben, dass die bisherigen Erklärungen nicht genügen.

Noch weniger kann es daher zu verwundern sein, dass wir in der dritten Aufgabe, der Vorausbestimmung der Phänomene, nicht weit gekommen sind. Erst seit Kurzem ist man im Stande, mit Hilfe der telegraphischen Berichte, das Wetter auf 24 Stunden mit einer Wahrscheinlichkeit von 70 bis $80^0/_0$ vorauszubestimmen. Wenn es den Astronomen möglich ist, Verfinsterungen, Planetenpositionen etc. auf Jahrtausende bis auf Secunden genau vorauszuberechnen, so verdanken sie diese Möglichkeit der grossen Einfachheit der bewegenden Ursachen. Es ist die Gravitation allein, welche ihren Rechnungen zu Grunde liegt. Dagegen sind die Ursachen der meteorologischen Vorgänge sehr mannigfaltige und ihr Zusammenwirken ein so complicirtes, dass es nie gelingen wird, eine annähernd gleiche Sicherheit, wie in der Astronomie, zu erreichen.

140 Gesammtbetrag der von der Erde aufgenommenen Sonnenwärme, ungleiche Vertheilung nach den fünf Zonen.

Fig. 301.



Viele Physiker haben sich bemüht, die gesammte Wärmemenge zu bestimmen, welche der Erde durch die Sonnenstrahlen per Minute zugeführt wird. **Pouillet** hat zu diesem Zwecke das nach ihm genannte **Pouillet'sche Pyrheliometer** construirt (Fig. 301). Dasselbe besteht aus dem cylindrischen Gefässe *v v* aus dünnem Silberblech, dessen Durchmesser ungefähr 1 dc, dessen Höhe 14 bis 15 mm beträgt, so dass es ungefähr 100 g Wasser aufzunehmen vermag. In dem Gefässe befindet sich die Kugel eines Thermometers, dessen Röhre durch einen das Gefäss verschliessenden Kork in eine Metallröhre hineinragt. Die letztere geht durch zwei Hülsen *c* und *c'* und kann an dem Knopfe *b* um ihre eigne Axe gedreht

werden, wodurch man eine Vermischung der Wasserschichten erreicht. Die obere Fläche des Gefässes *v* ist mit Russ geschwärzt. Die Scheibe *dd* gestattet, mittelst des auf sie fallenden Schattens des Gefässes das letztere genau senkrecht gegen die einfallenden Strahlen zu stellen.

Um mit dem Instrumente eine Messung auszuführen, wird dasselbe mit Wasser von einer Temperatur nahe der Umgebung gefüllt, und von einem Schirme beschattet gegen die Sonne aufgestellt. Man beobachtet nun den Gang der Temperatur während einiger Minuten unter fortwährendem Drehen des Knopfes, entfernt dann den Schirm und setzt das Gefäss fünf Minuten lang der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus, bedeckt dann wiederum mit dem Schirm und verfolgt neuerdings den Gang der Temperatur. Aus der Vor- und Nachperiode ermittelt man nach den in §. 59 angeführten Methoden die Correction wegen des Einflusses der Umgebung. Der corrigirte Temperaturanstieg, multiplicirt mit dem Wasserwerthe des Apparates, giebt die Wärmemenge, welche dann auf die Zeiteinheit (Minute) und Flächeneinheit (□ Decimeter) reducirt wird.

Indem Pouillet diese Wärmemengen bei verschiedenem Stande der Sonne, also verschieden grosser Dicke der von den Strahlen durchlaufenen Luftschichten, bestimmte, konnte er ein Gesetz über den Einfluss dieser Dicke ableiten und daraus berechnen, dass bei heiterem Himmel von den Strahlen, welche senkrecht auf die Erde fallen, circa $\frac{1}{4}$ innerhalb der Atmosphäre absorbirt werden. Da die Luft durchsichtig ist, so sind es fast nur die dunkeln Wärmestrahlen, welche von der Atmosphäre zurückgehalten werden. Von allen Strahlen, welche überhaupt die beleuchtete Erdfläche treffen, werden dann ungefähr 0·4 Antheile in der Atmosphäre absorbirt. Würde diese Absorption nicht stattfinden, so würde nach Pouillet's Messungen im Durchschnitte jeder Quadratdecimeter des Querschnittes der Erde per Minute 88·16 Calorien Wärme aufnehmen, also im Jahre 23168 Calorien. Es könnten also ebenso viele Liter Wasser um 1° erwärmt werden. Diese Wärme würde hinreichen, eine 30·9 m dicke Eisschicht zu schmelzen. Sind diese Zahlen auch nicht genau, so sind sie doch geeignet, eine Vorstellung von der kolossalen Wärmemenge zu geben, welche die Erde von der Sonne empfängt.

Die Vertheilung dieser Wärme auf der Oberfläche der Erde ist jedoch eine sehr ungleiche. Innerhalb der Wendekreise, wo Tag und Nacht das ganze Jahr hindurch fast gleich lang sind, wo die Sonne bei ihrem höchsten Mittagsstande das Zenith passirt, und wo die niedrigste Mittagshöhe mindestens 44° (die niedrigste Mittagshöhe der Sonne ist für die Wendekreise 43° 42′, für den Aequator 66° 32′) beträgt, wo also täglich die Sonnenstrahlen eine kräftige Wirkung ausüben können, muss auch stets eine hohe Lufttemperatur herrschen. Jener zwischen den Wendekreisen (den *cirkulis tropicis*, Tropen) gelegene Aequatorial-

gürtel wird deshalb auch die heisse Zone genannt. Sie ist der Schauplatz des reichsten Thier- und Pflanzenlebens.

Den Gegensatz der heissen Zone bilden die Umgebungen der Pole. Innerhalb der beiden von den Polarkreisen (66° 32′ nördliche und südliche Breite) begränzten Kugelabschnitte kommt die Sonne Tage, Wochen, Monate lang gar nicht über den Horizont, und auch dann nur, um in sehr schräger Richtung den Boden zu treffen; hier also kann nur eine geringe Wärmeentwickelung stattfinden und hier starrt deshalb auch fast das ganze Jahr hindurch die Natur in Schnee und Eis.

Der von dem nördlichen Polarkreise eingeschlossene Raum wird die nördliche, der von dem südlichen Polarkreise eingeschlossene Raum wird die südliche kalte Zone genannt.

Der Gürtel zwischen dem nördlichen Wendekreise und dem nördlichen Polarkreise bildet die nördliche gemässigte Zone, gleich wie die südliche gemässigte Zone sich vom südlichen Wendekreise bis zum südlichen Polarkreis erstreckt. Je mehr man in diesen gemässigten Zonen gegen die Polarkreise vordringt, desto mehr nähern sich die Temperaturverhältnisse denen der kalten Zonen.

Im Allgemeinen also sind die Temperaturverhältnisse eines Ortes eine Function seines Abstandes vom Aequator, also seiner geographischen Breite, und wenn sie nur von den Insolationsverhältnissen bedingt wären, wenn nicht andere Factoren modificirend einwirkten, so müsste die mittlere Lufttemperatur gleich sein für alle Orte gleicher geographischer Breite. Wir werden bald sehen, dass und warum dies nicht der Fall ist.

141 **Die täglichen Variationen der Lufttemperatur.** Wenn die Sonne, nachdem sie aufgegangen ist, höher und höher über den Horizont sich erhebt, so muss die immer kräftiger wirkende Insolation ein Steigen der Lufttemperatur zur Folge haben. Wenn die Sonne ihren höchsten Stand erreicht hat, so ist jedoch die Temperatur der Erdoberfläche noch keineswegs so hoch gestiegen, dass sie ebenso viel Wärme gegen den Himmelsraum ausstrahlen könnte, als sie in jedem Augenblick durch die Sonnenstrahlen empfängt. Deshalb dauert das Steigen der Temperatur noch über Mittag fort, und erst 1 bis 2 Stunden nach der Culmination der Sonne, wenn ihre Höhe schon merklich abgenommen hat, tritt ein momentaner Gleichgewichtszustand zwischen Ein- und Ausstrahlung ein; das Maximum der täglichen Temperatur findet deshalb erst um 1 bis 2 Uhr Nachmittags statt. Von da an aber gewinnt bei immer mehr sinkender Sonne die Ausstrahlung das Uebergewicht, die Temperatur sinkt anfangs langsam, dann rascher in den Abendstunden. Während der Nacht, wo gar keine Einstrahlung stattfindet, dauert das Sinken der Temperatur mit abnehmender Schnelligkeit fort, bis sie zur Zeit des Sonnenaufganges ihr Minimum erreicht hat.

Da im Sommer die Sonnenhöhen im Laufe des Tages zwischen weiteren Gränzen variiren (zwischen 0 und 63° für das mittlere Deutschland) als im Winter (zwischen 0 und 17° für den 50. Breitegrad), so ist klar, dass die Gränzen, zwischen welchen die Temperatur im Laufe eines Tages schwankt, im Sommer weiter aus einander liegen, als im Winter. In der That beträgt z. B. für München die Differenz zwischen der höchsten und der niedrigsten Temperatur des Tages im Monat Januar im Durchschnitt nur 2° C., während im Juli das tägliche Maximum durchschnittlich 6·2° höher ist als das tägliche Minimum.

Aus ähnlichen Gründen müssen nun auch die täglichen Temperaturschwankungen in den Aequatorialgegenden viel bedeutender sein als in höheren Breiten. Auch dies wird durch die Erfahrung bestätigt; so beobachtete z. B. Barth auf seiner Reise in das Innere von Afrika vom Aufgang der Sonne bis zum Nachmittag oft ein Steigen von 6 auf 30°, ja von 8 auf 43° C.

Die Jahreszeiten. Die Sonne theilt nicht allein mit dem ganzen Himmelsgewölbe die tägliche scheinbare Umdrehung, sondern sie legt im Lauf eines Jahres am Himmelsgewölbe eine Bahn zurück, welche zur Hälfte nördlich, zur anderen Hälfte südlich von dem Himmelsäquator liegt. Eine Folge davon ist, dass wenigstens in den gemässigten Zonen Tagesdauer und Mittagshöhe der Sonne ein halbes Jahr lang zunehmen, um dann in der folgenden Jahreshälfte in gleicher Weise wieder abzunehmen. Dies hat dann den regelmässigen Wechsel der Jahreszeiten zur Folge, deren Verlauf wir zunächst für die geographische Breite des mittleren Deutschlands betrachten wollen. 142

Am 21. März passirt die Sonne den Himmelsäquator, um von der südlichen auf die nördliche Himmelskugel überzugehen. Tag und Nacht sind gleich lang und die Mittagshöhe, zu welcher die Sonne ansteigt, beträgt 40°. Nun aber findet eine rasche Zunahme der Mittagshöhe der Sonne sowohl wie auch der Tagesdauer statt; bei immer kräftiger werdender Insolation bleibt der Boden nun länger und länger dem erwärmenden Einfluss der Sonnenstrahlen ausgesetzt, die Lufttemperatur muss also steigen.

Allmälig wird die Zunahme der Tagesdauer und der Mittagshöhe langsamer, bis endlich am 21. Juni die Sonne ihre grösste nördliche Breite erreicht, und somit auch der längste Tag von 16 Stunden und die grösste Mittagshöhe der Sonne von $63\frac{1}{2}°$ eintritt.

Aus demselben Grunde, warum das tägliche Maximum der Temperatur nicht auf die Mittagsstunde fällt, tritt auch das jährliche Temperaturmaximum nicht mit dem längsten Tage ein, sondern später, so dass im Durchschnitt der Juli der heisseste Monat ist.

Nach dem längsten Tage nimmt die Tagesdauer und die Mittagshöhe der Sonne erst langsam, dann rascher ab, und mit der rascheren

Abnahme beider stellt sich dann auch ein Sinken der Luftwärme ein. Am 22. September, dem Herbstäquinoctium, passirt die Sonne abermals den Himmelsäquator, um auf die südliche Hemisphäre der Himmelskugel überzugehen. Nun werden die Nächte länger als der Tag, die Mittagshöhe der Sonne nimmt mehr und mehr ab, bis sie am 21. December, als am kürzesten Tage (von 8 Stunden) ihr Minimum von 17° erreicht. Unter diesen Umständen, da die Wirkung der ohnehin sehr schräg auffallenden Sonnenstrahlen nur auf wenige Stunden beschränkt bleibt und der Boden die lange Nacht hindurch Wärme durch Ausstrahlung verliert, muss die Lufttemperatur bedeutend sinken; doch tritt das Minimum der Jahrestemperatur in der Regel erst gegen die Mitte des Januars ein, da unmittelbar nach dem kürzesten Tage die Zunahme der Tageslänge und der Mittagshöhe der Sonne noch zu unbedeutend ist, um ein Steigen der Temperatur bewirken zu können.

So ist denn im Allgemeinen der Gang der Lufttemperatur im Laufe des Jahres für Deutschland folgender: Von der Mitte Januar an steigt die Temperatur bis gegen die Mitte Juli, um von da allmälig bis zur Mitte Januar wieder abzunehmen. Das Steigen und Fallen der Temperatur ist am langsamsten vor und nach der Zeit des jährlichen Maximums und Minimums, am raschesten um die Zeit der Aequinoctien.

Die drei heissesten Monate, Juni, Juli und August, bilden den Sommer, die Zeit, in welcher die kräftigste Entwickelung der Vegetation vor sich geht. Den Winter bilden die drei kältesten Monate, December, Januar und Februar, während welcher die Vegetation fast gänzlich ruht. Während des Frühlings, März, April und Mai, findet ein allmäliges Erwachen, während des Herbstes, September, October und November, ein allmäliges Absterben der Pflanzenwelt statt.

Der eben beschriebene Wechsel der Jahreszeiten bezieht sich auf Länder mittlerer geographischer Breite; in höheren wie in niederen Breiten gestaltet sich die Sache wesentlich anders.

Unter höheren Breiten wird die Dauer des kürzesten Tages immer geringer, die Sonnenhöhe immer unbedeutender, die Winterkälte muss also gegen die Pole hin immer zunehmen; zugleich aber nimmt die Dauer des Winters zu, denn während der Aequinoctialperiode ist die Wirkung der Sonnenstrahlen in jenen Ländern noch viel zu gering, um Eis und Schnee zu schmelzen oder das Gefrieren des Wassers zu verhindern, der Winter erstreckt sich also noch über einen Theil der Monate, welche bei uns den Frühling und den Herbst ausmachen. Im Sommer aber wird die im Vergleich zu unseren Gegenden geringe Mittagshöhe der Sonne (unter dem 60. Breitegrade z. B., welcher ungefähr über Petersburg und Stockholm geht, ist der längste Tag $18\frac{1}{2}$ Stunden, die höchste Mittagshöhe der Sonne $53\frac{1}{2}^{0}$) durch die längere Dauer der Sommertage nahezu wieder ausgeglichen, so dass die Sommerhitze immer noch eine sehr bedeutende werden kann. In jenen Gegenden herrscht also ein langer kalter Winter, welcher rasch in einen heissen kurzen Sommer

übergeht, so dass die Uebergangsjahreszeiten, Frühling und Herbst, mehr und mehr verschwinden.

Innerhalb der Polarkreise fallen endlich die Sonnenstrahlen selbst zur Zeit der grössten Sonnenhöhe noch so schräg auf, dass sie trotz der langen Tagesdauer keine kräftige Erwärmung hervorbringen können; statt des Sommers tritt nur eine mehr oder weniger bedeutende Unterbrechung in der Strenge der Winterkälte ein.

Wenden wir uns von Deutschland aus zu südlicheren Ländern, so muss dort aus zweierlei Gründen der Winter immer milder werden, denn einmal erreicht die Sonne selbst zur Zeit des Wintersolstitiums noch eine ziemlich bedeutende Mittagshöhe (unter dem 30. Breitegrade z. B. noch $36\frac{1}{2}^0$), während zugleich die Dauer der Wintertage grösser ist als bei uns (für den 30. Breitegrad z. B. ist die Dauer des kürzesten Tages 10 Stunden 4 Minuten). Während so die Winterwärme steigt, wächst die Sommerwärme nicht in gleichem Maasse, denn die Wirkung der grösseren Sonnenhöhe wird dadurch zum Theil neutralisirt, dass die Sommertage nicht so lang sind als bei uns.

Die Differenz zwischen Sommer- und Wintertemperatur muss also um so mehr abnehmen, je mehr wir uns von den Polen aus den Wendekreisen nähern.

Innerhalb der Wendekreise aber verschwindet der Charakter unserer Jahreszeiten fast ganz. Auf dem Aequator passirt die Sonne zweimal, im März und September, das Zenith, während die niedrigste Mittagshöhe der Sonne (Ende Juni und December) noch $66\frac{1}{2}^0$ beträgt. Bedenkt man ferner, dass auf dem Aequator das ganze Jahr hindurch Tag und Nacht gleich sind, so begreift man leicht, dass die jährlichen Temperaturvariationen für die Aequatorialgegenden nur sehr unbedeutend sein können.

Vom Aequator aus gegen die Wendekreise hin wird allmälig der Charakter unserer Jahreszeiten wieder merklich, während er erst in den gemässigten Zonen entschieden zur Geltung kommt.

In den südlichen gemässigten Zonen wechseln die Jahreszeiten wie bei uns, nur ist begreiflich dort Winter, wenn wir Sommer haben und umgekehrt.

Im Allgemeinen bestätigt die Erfahrung die Resultate der obigen Betrachtung. So beträgt z. B. die Differenz zwischen der mittleren Temperatur des heissesten und des kältesten Monats für

Quito	1·75° C.	München	19·50° C.
Havanah	5·62	Prag	23·25
Mexico	7·88	Moskau	29·37
Palermo	13·88	Irkutsk	36·88
Rom	17·12	Jakutsk	63·50

Modificationen normaler Temperaturverhältnisse. Die durch die Attraction der Sonne vorgeschriebene Bahn eines jeden Pla- 143

neten wird durch den störenden Einfluss der übrigen kaum alterirt, die Störungen spielen hier nur eine untergeordnete Rolle. Anders ist es mit den klimatischen Verhältnissen. Allerdings ist der Erwärmungszustand der unteren Luftschichten eine Function der Insolationsverhältnisse, aber eine Function, in welcher mehrere mannigfach wechselnde Factoren eintreten, so dass die Störungen den regelmässigen Gang oft gänzlich maskiren. Wäre die Natur der Erdoberfläche überall dieselbe (d. h. fehlte die Abwechselung zwischen Wasser und Land, zwischen Berg und Thal, zwischen bewaldetem und pflanzenleerem Boden), würde die Wirkung der Insolation nicht durch wechselnde Bewölkung des Himmels modificirt, und würde die Wärme nicht durch Luft- und Meeresströmungen von einem Orte zum anderen fortgeführt, so müssten nicht allein alle Orte gleicher geographischer Breite gleiche klimatische Verhältnisse haben, sondern es müssten auch die täglichen und jährlichen Variationen der Lufttemperatur vollkommen regelmässig verlaufen.

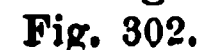
Dem ist aber in der That nicht so. — So hat z. B. Neapel eine mittlere Jahrestemperatur von 15·31° C., während bei gleicher nördlicher Breite New-York nur eine mittlere Jahrestemperatur von 10·87° C. hat. Christiania und Quebec haben fast gleiche mittlere Jahrestemperatur (5·25 und 5·50° C.) und doch liegt Quebec um mehr als 13 Breitegrade südlicher als Christiania. Ebenso ist an einem und demselben Orte der Gang der Temperatur von einem Jahr zum andern sehr verschieden, und demselben Jahrestag entspricht keineswegs stets dieselbe Temperatur, wie es sein müsste, wenn die Luftwärme allein vom Sonnenstande abhinge. So war z. B. zu Frankfurt am Main — 17·5° C. die mittlere Temperatur des 22. Januar 1850, + 10·6° C. die desselben Tages im Jahre 1846. — Im Jahre 1846 war zu Frankfurt am Main der 22. Januar um 2·5° C. wärmer als der 14. Mai. Ebendaselbst fiel im Jahre 1841 der heisseste Tag auf den 24. Mai (25° C.), im Jahre 1842 aber auf den 19. August (mit 26° C.).

Solche Anomalien zeigen deutlich, wie sehr die Luftwärme ausser von Insolationsverhältnissen noch von anderen mächtig influirenden und veränderlichen Factoren bedingt werde. Wenn am 22. Januar 1846 zu Frankfurt am Main eine Temperatur von 10·5° C. herrschte, so konnte dieselbe unmöglich direct durch die Sonnenstrahlen hervorgerufen sein, und zwar um so weniger, als jener Tag ein durchaus bewölkter Regentag war; die damals herrschenden Südwestwinde hatten die Wärme offenbar aus südlicheren Gegenden zugeführt; ebenso wie die verhältnissmässig niedrige Temperatur des 14. Mai nur das Resultat rauher Nordostwinde war.

Aus alle dem geht hervor, dass man die Temperaturverhältnisse eines Ortes nicht aus theoretischen Betrachtungen ableiten, sondern dass man sie nur durch längere Zeit fortgesetzte Beobachtungen ermitteln kann.

144 **Die Messung der Lufttemperatur.** Nichts scheint einfacher zu sein, als die Messung der Temperatur der freien Luft; allein dieselbe

ist vielen Fehlerquellen ausgesetzt, wenn nicht mit grosser Vorsicht vorgegangen wird. Das Thermometer darf durchaus nicht den directen oder irgendwie reflectirten Strahlen der Sonne oder anderer Körper, deren Temperatur von jener der Luft abweicht, ausgesetzt werden. Es darf daher nur gegen Norden freien Horizont besitzen. Vom Erdboden, so wie von Gebäuden muss es einige Meter weit abstehen. Das Gehäuse, welches das Thermometer umgiebt, darf ebenfalls weder während, noch einige Stunden vor der Ablesung von der Sonne beschienen sein. Gegen Regen und Schnee muss es durch ein Dach geschützt sein. Thermometer, welche ausserhalb des Fensters ohne weitere Vorsichtsmaassregeln befestigt sind, zeigen durchaus nicht die wahre Temperatur der Luft an, insbesondere, wenn die Mauer nicht gegen Norden gelegen und die anstossenden Zimmer geheizt sind. Die beistehende Fig. 302 zeigt die Einrichtung eines Thermometergehäuses aus Blech. Die Vorderseite ist durch eine in der Figur nicht sichtbare Thür verschliessbar. Dieses Gehäuse wird am besten in ein grösseres 3 m über dem Boden befestigtes aus leichten Brettern hergestelltes, nach Norden offenes Brettergehäuse, dessen Wände mindestens 60 cm abstehen, eingesetzt. Da selbst diese Vorsichtsmaassregeln noch nicht vollends beruhigen, so hat Joule eine andere Methode vorgeschlagen. Dieselbe besteht darin, dass man das Thermometer in eine lange vertical gestellte Kupferröhre hineinhängt, deren unteres Ende mittelst einer Kappe geschlossen wird. So lange nun die Luft im Innern der Röhre und das damit im Gleichgewicht stehende Thermometer eine andere Temperatur besitzen, als die umgebende Luft, wird beim Oeffnen der Klappe ein Luftstrom entstehen, der durch die Drehung eines an einem Faden aufgehängten spiraligen Drahtes nachgewiesen werden kann. Ein an der Spirale befestigtes Spiegelchen gestattet diese Drehung zu beobachten. Es soll nun jedesmal die Temperatur der Kupferröhre so lange durch umgebendes kaltes oder warmes Wasser regulirt werden, bis kein Luftstrom mehr vorhanden ist. Die dann beobachtete Temperatur ist die der Umgebung. Es ist uns nicht


Fig. 302.



bekannt, ob dieser Vorschlag zur Ausführung und Nachahmung gelangt ist.

Nebenbei wollen wir erwähnen, dass auf dem Meteorologencongress in Wien 1873 die 100theilige Scala an Stelle der früher gebrauchten Reaumur'schen angenommen wurde und dass es wohl sehr wünschenswerth wäre, wenn keine Instrumente mit der letzteren Scala mehr in den Handel gebracht würden.

145 **Mittlere Temperatur der Tage, der Monate und des Jahres.** Wenn man von einer Mitternacht bis zur nächsten alle Stunden ein zweckmässig aufgestelltes Thermometer beobachtet und aus den 24 Beobachtungen das Mittel nimmt, so erhält man die mittlere Temperatur des Tages.

Solche stündliche Beobachtungen einige Zeit lang mit ununterbrochener Regelmässigkeit anzustellen, ist ungemein mühsam, selbst wenn sich mehrere Personen in das Geschäft theilen. Man hat deshalb andere Methoden in Vorschlag gebracht, um die mittlere Temperatur eines Tages zu finden. Man erhält dieselbe z. B. sehr nahe richtig, wenn man um 7 Uhr Morgens, um 2 Uhr Nachmittags und um 9 Uhr Abends die Lufttemperatur beobachtet und aus diesen drei Beobachtungen das Mittel zieht. Andere ganz passende Beobachtungsstunden, deren Mittel gleichfalls das Tagesmittel repräsentiren, sind 7 Uhr Morgens und 7 Uhr Abends. Endlich findet man auch das Tagesmittel, wenn man aus dem Maximum und Minimum der Temperatur, welches innerhalb 24 Stunden stattfand und welches an besonders zu diesem Zweck construirten, hier nicht näher zu besprechenden Instrumenten, den Thermometrographen, beobachtet wird, das Mittel nimmt.

Hat man auf die eine oder andere Weise die mittlere Temperatur aller Tage eines Monats ermittelt, so erhält man die mittlere Temperatur des Monats, wenn man aus den 30 oder 31 Tagesmitteln wieder das Mittel nimmt.

Die aus den 12 Monatsmitteln gezogene Mittelzahl giebt dann die mittlere Temperatur des ganzen Jahres an.

So ergeben sich z. B. aus den zu Berlin angestellten Beobachtungen folgende Mittelwerthe für die Temperatur der einzelnen Monate und des ganzen Jahres von 1829 bis 1834 (siehe Tabelle a. f. S.).

Hat man für einen Ort die mittlere Temperatur der einzelnen Monate und des ganzen Jahres während eines längeren Zeitraumes ermittelt, so ergiebt sich das allgemeine Monatsmittel, wenn man die Mitteltemperaturen desselben Monats, wie man sie in den einzelnen Jahren erhalten hat, addirt und die erhaltene Summe durch die Zahl der Beobachtungsjahre dividirt. Auf diese Weise haben sich aus einer Reihe von 24 Beobachtungsjahren die allgemeinen Monatsmittel für Berlin ergeben, wie man sie in der letzten Columne obiger Tabelle unter *D* findet.

Auf gleiche Weise ergiebt sich das allgemeine Jahresmittel, welches für Berlin 7·18⁰ R. ist.

Mittlere Monats- und Jahrestemperaturen in Berlin von 1829 bis 1834.

	1829 °C.	1830 °C.	1831 °C.	1832 °C.	1833 °C.	1834 °C.	*D* °C.
Januar . . .	— 5·82	— 7·64	— 4·64	— 1·41	— 3·36	— 3·54	— 2·37
Februar . . .	— 3·60	— 4·25	— 0·75	— 1·21	— 2·21	— 1·46	— 0·19
März	— 1·72	— 4·85	— 3·92	— 3·95	— 3·76	— 4·67	— 3·42
April	— 9·00	— 10·51	— 11·25	— 9·00	— 6·32	— 7·75	— 8·60
Mai	— 11·86	— 14·05	— 12·47	— 11·86	— 17·97	— 15·92	— 13·65
Juni	— 18·20	— 17·51	— 15·75	— 17·01	— 19·09	— 18·96	— 17·42
Juli	— 19·29	— 19·21	— 19·25	— 15·80	— 18·24	— 23·36	— 18·80
August . . .	— 17·31	— 17·71	— 18·29	— 18·31	— 14·14	— 20·96	— 18·04
September . .	— 14·49	— 13·98	— 13·16	— 13·16	— 14·10	— 15·61	— 14·69
October . . .	— 7·94	— 9·10	— 12·17	— 9·52	— 8·80	— 9·61	— 9·96
November . .	— 0·90	— 5·90	— 3·39	— 3·27	— 4·24	— 4·76	— 4·06
December . .	— 8·66	— 0·59	— 1·80	— 1·35	— 4·75	— 2·10	— 1·65
Jahr	— 6·88	— 8·46	— 8·95	— 8·58	— 9·19	— 10·72	— 8·98

Je länger die Beobachtungsreihen fortgesetzt sind, desto richtiger werden die aus ihnen berechneten allgemeinen Monats- und Jahresmittel.

Jahresisothermen. Um den normalen Gang der Temperatur für irgend einen Ort zu ermitteln, muss man durch möglichst lange fortgesetzte Beobachtungen das allgemeine Mittel der einzelnen Monate bestimmen, und um ein wahres Bild der Vertheilung der Wärme auf der Erdoberfläche zu erhalten, muss man die Beobachtungsresultate der verschiedensten Weltgegenden zusammenzustellen. Die Zahlen der nebenstehenden Tabelle sind dem reichen Material entnommen, welches Dove gesammelt und in den Abhandlungen der Berliner Akademie veröffentlicht hat. 146

Die Temperaturangaben dieser Tabelle sind von Réaumur'schen Graden in solche nach der Centesimalscala umgerechnet worden.

Eine südliche Breite ist in dieser Tabelle durch *S* bezeichnet, wo dagegen keine weitere Bezeichnung beigefügt ist, ist von einer nördlichen Breite die Rede.

Eine klare Uebersicht über die Vertheilung der Wärme auf der Erde hat zuerst Humboldt durch seine isothermischen Linien

möglich gemacht, durch welche er alle solche Orte derselben Hemisphäre verband, welche gleiche mittlere Jahrestemperatur haben.

	Geographische Breite	Mittlere Temperatur des Jahres	Mittlere Temperatur des heissesten Monats	Mittlere Temperatur des kältesten Monats
Singapore	1° 17′	27·0° C.	28·0° C.	25·8 °C.
Guinea	5 30	27·4	28·7	25·0
Batavia	6 9	25·8	26·6	23·8
Kouka	13 10	28·6	33·5	22·1
Calcutta	22 38	28·0	32·4	20·7
Rio Janeiro	22 54 S	23·2	26·7	19·5
Havannah	23 9	25·1	27·5	21·9
Cairo	30 2	22·2	29·9	12·9
Bermudas	32 30	19·6	24·9	13·8
Funchal	32 38	19·8	23·2	18·2
Capstadt	33 56 S	19·1	24·4	14·3
Adelaide	34 35 S	20·2	29·1	12·4
Gibraltar	36 7	19·6	26·4	14·3
Algier	36 47	17·9	24·8	11·6
Peking	39 54	12·5	27·5	— 3·7
New-York	40 43	10·9	22·9	— 4·2
Neapel	40 52	15·2	23·7	8·1
Albany	42 39	9·0	22·2	— 4·5
Hobart-Town	42 53 S	11·4	18·2	4·5
Sebastopol	44 36	11·6	21·8	1·2
Halyfax	44 39	4·5	21·1	— 7·7
Bordeaux	44 50	13·9	22·9	5·0
Astrachan	46 21	12·2	25·4	— 10·8
Quebec	46 48	5·5	23·0	— 10·8
Fort Vancouver	48 37	11·0	18·9	3·3
Paris	48 50	10·8	18·8	1·9
Frankfurt a. M.	50 10	9·8	18·9	— 0·3
Brüssel	50 51	10·4	18·0	1·9
Breslau	51 3	8·2	18·5	— 2·2
Düsseldorf	51 14	11·0	19·1	1·7
London	51 30	10·4	17·5	2·8
Falklands Inseln	52 0	8·5	12·7	3·0
Irkutzk	52 17	0·4	18·2	— 19·6
Berlin	52 30	9·0	18·8	— 2·4
Barnaul	53 20	— 0·4	19·7	— 20·8
Dublin	53 21	9·5	15·9	3·6
Moskau	55 45	4·5	19·1	— 10·2
Edinburg	55 58	8·4	14·9	3·0
Tübingen	48 31	8·2	17·7	— 1·8
Sitcha	57 3	7·5	14·4	1·2
Petersburg	59 56	4·2	17·6	— 10·5
Bergen	60 24	8·2	15·8	1·7
Jakutsk	62 1	— 10·3	20·3	— 43·0
Raykiavig	64 8	4·1	12·6	— 1·2
Torneo	66 24	— 0·5	16·4	— 15·9
Ustjansk	70 58	— 15·5	—	—
Nordcap	71 10	0·1	8·0	5·5
Insel Melville	74 47	— 18·1	5·7	— 35·1

Denken wir uns z. B., dass ein Reisender, von Paris ausgehend, eine Reise um die Erde in der Weise mache, dass er alle Orte der nördlichen Halbkugel besucht, welche dieselbe mittlere Jahrestemperatur haben wie Paris, nämlich 10·8° C. oder 8·6° R., so wird der Weg, den er auf diese

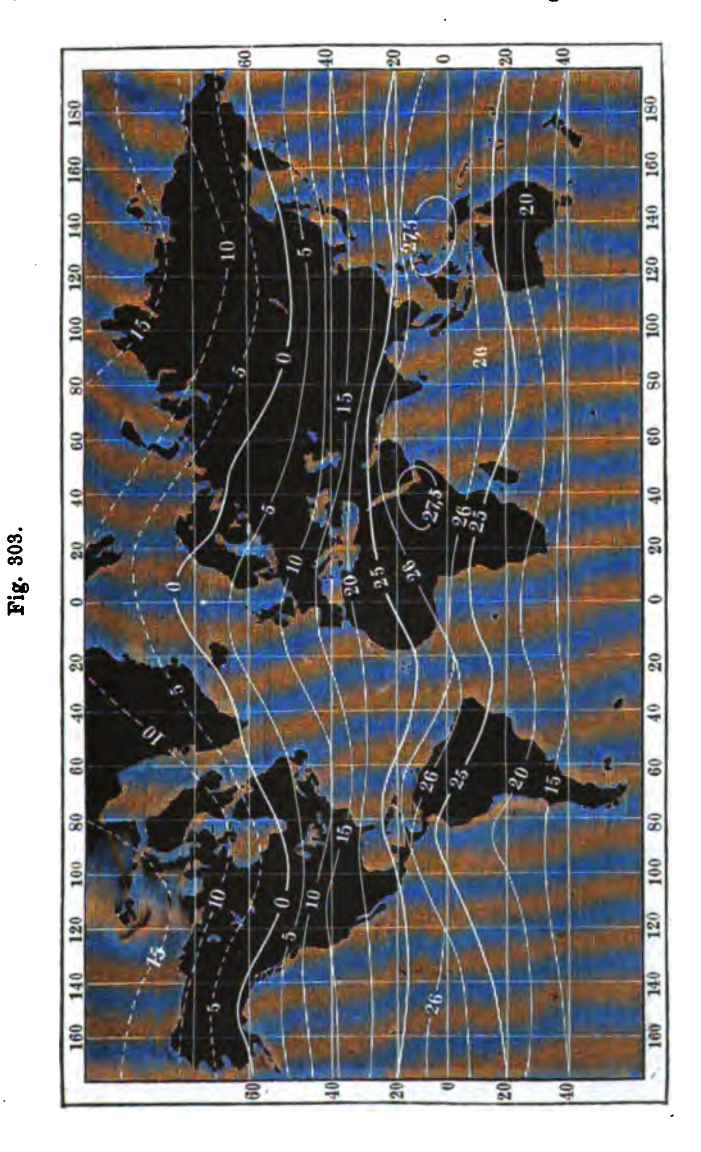


Fig. 303.

Weise zurücklegt, eine Linie gleicher mittlerer Jahrestemperatur, also eine Isotherme sein; diese Linie fällt aber nicht mit dem Brei-

tengrad von Paris zusammen, sie ist unregelmässig gekrümmt, d. h. sie geht durch Orte, welche eine ganz andere Breite haben als Paris.

Die Karte, Fig. 303 (a. v. S.), stellt die Erdoberfläche in Aequatorial-Projection mit den Isothermen von 5 zu 5° C. dar; ausserdem befinden sich noch innerhalb des Gürtels, für welchen die mittlere Jahreswärme 5° C. übersteigt, die Curven von 26 und 27·5° mittlerer Jahreswärme.

Die Anschauung dieser Karte erspart uns eine weitere Beschreibung des Laufes der Isothermen. Man sieht, dass ihre Krümmungen in der nördlichen Halbkugel um so bedeutender werden, je weiter man sich vom Aequator entfernt; die Isotherme von 0° z. B. steigt von dem südlichen Ende der Küste von Labrador über Island nach dem Nordcap, um sich im Innern von Asien wieder bedeutend zu senken.

Da, wo sich die Isothermen am weitesten nach Süden herabsenken, bilden sie einen concaven, da, wo sie am höchsten nach Norden steigen, bilden sie einen convexen Gipfel. Die südlichen Wendepunkte der Isothermen liegen im östlichen Nordamerika und im Innern von Asien, die nördlichen Wendepunkte dagegen liegen an den Westküsten von Europa und Amerika.

Die Temperaturverhältnisse der südlichen Hemisphäre sind uns bei Weitem nicht so vollständig bekannt, wie die der nördlichen, doch ist es wohl als ausgemacht zu betrachten, dass die südliche Halbkugel kälter ist als die nördliche; dieser Unterschied möchte aber wohl geringer sein, als man vielfach anzunehmen geneigt ist. Was vielleicht dazu beigetragen hat, die südliche Halbkugel für so bedeutend kälter zu halten als die nördliche, ist wohl der Umstand, dass man die Temperaturverhältnisse der südlichsten Theile von Amerika mit den Temperaturverhältnissen gleicher nördlicher Breiten in Europa verglichen hat, wo ja die Isothermen so ausserordentlich weit nach Norden in die Höhe steigen; die Sache stellt sich ganz anders, wenn man die Gegenden von Südamerika mit solchen vergleicht, welche gleich weit vom Aequator an der Ostküste von Nordamerika liegen.

Dass die südliche Halbkugel etwas kälter ist als die nördliche, ist ausser durch astronomische Ursachen auch dadurch bedingt, dass auf der nördlichen das Land, auf der südlichen hingegen das Meer vorherrscht. Das feste Land erwärmt sich durch die Absorption der Sonnenstrahlen weit mehr als das Meer, welches einen grossen Theil dieser Strahlen reflectirt.

147 **Isotheren und Isochimenen.** Dass nicht alle Orte, welche auf demselben Parallelkreise liegen, ein gleiches Klima haben, ist bereits angeführt worden, es fragt sich aber nun, ob denn alle Orte, welche auf derselben Isotherme liegen, alle Orte also, für welche die mittlere Jahrestemperatur gleich ist, auch sonst gleiche klimatische Verhältnisse haben. Man braucht nur die Tabelle auf S. 604 anzusehen, um sich zu überzeugen, dass dies nicht der Fall ist. Edinburg und Tübingen haben fast

gleiche mittlere Jahrestemperatur von 8·1 und 8·2°, in Edinburg ist aber die mittlere Temperatur des kältesten Monats 3·0, in Tübingen ist sie — 1·8°; Tübingen hat also einen weit kälteren Winter als Edinburg, dagegen ist die mittlere Temperatur des Juli für Tübingen 17·7°, für Edinburg nur 14·9°. Bei gleicher mittlerer Jahrestemperatur hat also Edinburg einen gelinderen Winter und einen kühleren Sommer als Tübingen.

Um die Wärmeverhältnisse eines Landes zu kennen, reicht es also nicht hin, dass man weiss, welches seine mittlere Jahrestemperatur ist, man muss auch wissen, wie die Wärme auf die verschiedenen Jahreszeiten vertheilt ist. Diese Vertheilung kann man auf einer Isothermenkarte dadurch zeigen, dass man, nach Humboldt's Beispiele, an den verschiedenen Stellen einer und derselben Isotherme die mittlere Sommer- und Wintertemperatur beischreibt, was in unserer Isothermenkarte wegen ihrer Kleinheit nicht möglich war; man sieht alsdann bald, dass gerade in der Nähe der convexen Gipfel der Isothermen auch die Differenzen zwischen der mittleren Sommer- und Wintertemperatur am geringsten sind; dieselben Ursachen also, welche machen, dass die Isothermen an den Westküsten von Europa und Amerika so hoch nach Norden steigen, machen auch die Differenz zwischen der Sommer- und Wintertemperatur geringer. Eine sehr gute Uebersicht in Beziehung auf die Vertheilung der Wärme zwischen Winter und Sommer gewährt eine Karte, in welcher

Fig. 304.

man alle Orte durch Curven verbindet, welche gleiche mittlere Wintertemperatur und diejenigen, welche gleiche mittlere Sommertemperatur

haben. Die Linien gleicher mittlerer Wintertemperatur heissen Isochimenen, die Linien gleicher mittlerer Sommertemperatur heissen Isotheren. Fig. 304 (a. v. S.) stellt ein Kärtchen von Europa mit den Isotheren und Isochimenen von 5 zu 5°C. dar.

Die ausgezogenen Curven sind die Isochimenen, die punktirten sind die Isotheren. Man ersieht aus dieser Karte leicht, dass die Westküste des südlichen Theiles von Norwegen, Dänemark, ein Theil von Böhmen und Ungarn, Siebenbürgen, Bessarabien und die Südspitze der Halbinsel Krim gleiche mittlere Wintertemperatur von 0° haben. Böhmen hat aber einen gleichen Sommer mit dem Ausflusse der Garonne, und in der Krim ist der Sommer noch weit wärmer. Dublin hat gleiche mittlere Wintertemperatur, nämlich 5°, mit Nantes, Oberitalien und Constantinopel und gleiche mittlere Sommerwärme mit Drontheim und Finnland.

Die Isothere von 20° geht von dem Ausflusse der Garonne ungefähr über Strassburg und Würzburg nach Böhmen, der Ukraine, dem Lande der Donischen Kosacken und geht etwas nördlich vom Caspischen Meere vorbei; wie ungleich ist aber die mittlere Wintertemperatur an verschiedenen Orten dieser Isothere! An der Westküste von Frankreich ist sie 5°, in Böhmen 0°, in der Ukraine — 5° und etwas nördlich vom Caspischen Meere gar — 10°.

148 **Land- und Seeklima.** Die Betrachtung der letzten Karte und der Tabelle auf S. 604 führt uns zu der wichtigen Unterscheidung zwischen Land- und Seeklima, oder, wie man es auch ausdrückt, zwischen Continental- und Küstenklima. Die Differenzen zwischen der Sommer- und Wintertemperatur wachsen mit der Entfernung vom Meere; an den Meeresküsten herrschen kühle Sommer und milde Winter, im Inneren des Landes heisse Sommer und kalte Winter. Diese Differenzen treten sehr lebhaft hervor, wenn man die Temperaturverhältnisse der Westküsten von Europa mit denen des nördlichen Asiens vergleicht. Um das Verhältniss der mittleren Jahreswärme zu der Vertheilung der Wärme leicht ersehen zu können, ist in den folgenden, der Tabelle auf S. 604 entnommenen Beispielen die mittlere Jahrestemperatur vor, die mittlere Temperatur des heissesten Monats über, die mittlere Temperatur des kältesten Monats unter einen Horizontalstrich gesetzt.

Küstenklima:			Continentalklima:		
Nordcap	0·1	$\frac{8·0}{—5·5}$	Jakutsk . . .	— 10·3	$\frac{20·3}{—43·0}$
Raykiavig	4·1	$\frac{12·9}{—1·2}$	Irkutsk . . .	0·4	$\frac{18·2}{—19·6}$
			Moskau . . .	4·5	$\frac{19·1}{—10·2}$

Welchen Einfluss solche klimatische Verschiedenheiten auf die Vegetation ausüben müssen, ist klar. An mehreren Orten Sibiriens, in Jakutsk z. B., wo die mittlere Jahrestemperatur — 10·3⁰ ist, die mittlere Januartemperatur aber — 43·0⁰ beträgt, wird während des kurzen aber heissen Sommers Weizen und Roggen auf einem Boden gebaut, welcher in einer Tiefe von 1 m beständig gefroren bleibt, während auf der Insel Island bei ungleich höherer Jahrestemperatur und bei einer unbedeutenden Winterkälte an den Bau von Cerealien nicht mehr zu denken ist, weil die niedrige Sommertemperatur nicht hinreicht, sie zur Reife zu bringen.

Im nordöstlichen Irland, wo im Winter kaum Eis friert, in gleicher Breite mit Königsberg, gedeiht die Myrthe so kräftig wie in Portugal; auf den Küsten von Devonshire überwintert die *Camelia japonica* und die *Fuchsia coccinea* im Freien; der Winter ist in Plymouth nicht kälter als in Florenz und Montpellier; der Weinbau gedeiht aber nicht in England, weil die Rebe wohl eine ziemlich starke Winterkälte vertragen kann, aber eines heissen Sommers bedarf, wenn die Trauben reifen und einen trinkbaren Wein liefern sollen.

Diese Unterschiede rühren daher, dass das feste Land, die Wärmestrahlen leichter absorbirend und ausstrahlend, sich schneller erwärmt und leichter wieder erkaltet, als das Meer, welches, überall von gleichförmiger Natur, wegen seiner Durchsichtigkeit und wegen der bedeutenden specifischen Wärme des Wassers nicht so schnell erwärmt wird, die einmal erlangte Wärme aber auch nicht so schnell abgiebt. Die Temperatur der Meeresoberfläche ist deshalb weit gleichförmiger; sowohl die täglichen als auch die jährlichen Temperaturschwankungen sind ungleich geringer als in der Mitte der grossen Continente, und dadurch ist gerade der schon oben erwähnte Unterschied zwischen Land- und Seeklima bedingt, welcher dadurch grösser wird, dass an den Küsten der nördlich gelegenen Länder der Himmel meistens bedeckt ist, was sowohl den wärmenden Einfluss der Sonnenstrahlen im Sommer mässigt, als auch die starke Erkaltung des Bodens durch Wärmestrahlung hindert.

Ursachen der Biegung der Isothermen. Die wichtigsten Ursachen, welche bewirken, dass die Isothermen an den Westküsten von Europa und Amerika so stark nach Norden sich biegen, sind im Wesentlichen folgende. 149

In der nördlichen gemässigten Zone sind die Südwest- und die Nordostwinde die vorherrschenden. Der Südwestwind kommt aus den Aequatorialgegenden und führt die Wärme der Tropen zum Theil nach den kälteren Ländern; dieser erwärmende Einfluss der Südwestwinde wird aber in solchen Ländern vorzugsweise merklich werden, welche der südwestlichen Luftströmung am meisten ausgesetzt sind, und somit erklärt sich, dass die Westküsten der grossen Continente wärmer sind als die Ostküsten, dass die Isothermen in Europa, welches eigentlich nur

eine halbinselförmige Verlängerung des asiatischen Continentes ist, sowie an den Westküsten von Nordamerika weiter nach Norden steigen als im Innern von Asien und an den Ostküsten von Nordamerika.

Ein zweiter Umstand, welchem Europa sein verhältnissmässig warmes Klima verdankt, ist der, dass sich im Süden von Europa, in der Aequatorialzone, nicht ein Meer, sondern ein ausgebreitetes Land, nämlich Afrika, befindet, dessen grossentheils kahler und sandiger Boden unter dem Einflusse der senkrecht auffallenden Sonnenstrahlen ausserordentlich heiss wird. Ein warmer Luftstrom steigt beständig von den glühenden Sandwüsten in die Höhe, um sich dann in Europa wieder herabzusenken.

Endlich trägt eine unter dem Namen des Golfstromes bekannte Meeresströmung sehr zur Milderung des europäischen Klimas bei. Der Ursprung dieses Stromes ist im mexicanischen Meerbusen zu suchen, wo das Meerwasser bis zu einer Temperatur von 30° C. erwärmt wird. Zwischen Cuba und Florida aus dem mexicanischen Meerbusen heraustretend, folgt der Strom anfangs den amerikanischen Küsten, um sich dann mit stets zunehmender Breite und abnehmender Temperatur östlich nach Europa hinzuwenden. Wenn auch der Golfstrom selbst nicht bis an die Küsten von Europa reicht, so verbreitet sich doch sein warmes Wasser, namentlich unter dem Einflusse der vorherrschenden Südwestwinde, in den europäischen Gewässern, was schon daraus hervorgeht, dass man an den westlichen Küsten von Irland und an den Küsten von Norwegen Früchte von Bäumen findet, die in der heissen Zone Amerikas wachsen; die West- und Südwestwinde bleiben also lange mit einem Meerwasser in Berührung, dessen Temperatur zwischen dem 45. und 50. Breitegrade selbst im Januar nicht unter 9 bis 10° C. sinkt. Unter dem Einflusse dieses Golfstromes ist das nördliche Europa durch ein eisfreies Meer von dem Gürtel des Polareises getrennt; selbst in der kältesten Jahreszeit erreicht die Grenze des Polareises nicht die europäischen Küsten.

Während so alle Umstände zusammenwirken, um die Temperatur in Europa zu erhöhen, wirken im nördlichen Asien mehrere Ursachen zusammen, um die Isothermen bedeutend herabzusenken. Im Süden von Asien liegen zwischen den Wendekreisen keine bedeutende Ländermassen, nur einige asiatische Halbinseln ragen in die heisse Zone hinein; das Meer aber erwärmt sich nicht so stark wie die afrikanischen Wüsten, theils weil das Wasser die Wärmestrahlen ungleich weniger absorbirt, theils aber auch, weil bei der fortwährenden Verdampfung von Wasser auf der Oberfläche des Meeres sehr viel Wärme gebunden wird. Die warmen Luftströme, welche, aus dem Becken des indischen Oceans aufsteigend, die Wärme der Tropen dem innern und nördlichen Asien zuführen könnten, werden aber durch die ungeheuren Gebirgsketten im Süden von Asien aufgehalten, während das nach Norden hin allmälig sich verflachende Land den Nord- und den Nordostwinden preisgegeben ist. Während sich Europa nicht weit nach Norden erstreckt, ragt Asien

weit in das nördliche Eismeer hinein, welches, hier allen wärmenden Einflüssen entzogen, durch welche die Temperatur der europäischen Meere erhöht wird, fast immer mit Eis bedeckt ist. Ueberall reichen die Nordküsten von Asien bis an die Wintergränze des Polareises, und die Sommergränze dieses Eises entfernt sich nur auf kurze Zeit an einigen Stellen von den Küsten; dass aber dieser Umstand die Temperatur bedeutend erniedrigen muss, ist klar, wenn man bedenkt, wie viel Wärme bei der Schmelzung solcher Eismassen gebunden wird.

Die bedeutende Senkung der Isothermen im Innern und an den Ostküsten von Nordamerika rührt zum Theil daher, dass die Südwestwinde hier nicht mehr Seewinde, sondern Landwinde sind, dass sie also hier nicht mehr den mildernden Einfluss ausüben können wie auf den Westküsten. Während die europäischen Küsten von wärmerem Wasser bespült sind, ziehen sich an den Ostküsten von Nordamerika kalte Meeresströmungen von Norden nach Süden. Eine solche Strömung, von Spitzbergen herkommend, geht zwischen Island und Grönland hindurch, und vereinigt sich dann mit den aus der Hudsons- und Baffinsbai kommenden Strömungen, um an der Küste von Labrador herab bei Neufoundland vorbei zu treiben und sich dann unter dem 44. Breitegrade in den Golfstrom zu ergiessen. Diese arktische Strömung trägt die Kälte der Polarregionen theils durch die niedrige Temperatur des Wassers, theils aber auch durch die schwimmenden Eisberge in die südlicheren Gegenden, und so ist diese Strömung ein Hauptgrund der bedeutenden Senkung der Isothermen an den Ostküsten von Amerika.

Temperatur des Bodens. Wir haben bisher nur immer die Temperatur der Luft, aber nicht die Temperatur der oberen Bodenschichten besprochen, welche je nach der Natur der Bodenfläche oft bedeutend von der Lufttemperatur verschieden sein kann; ein nackter, des Pflanzenwuchses beraubter, steiniger oder sandiger Boden wird durch die Absorption der Sonnenstrahlen weit heisser; ein mit Pflanzen bedeckter Boden, z. B. ein Wiesengrund, wird durch die nächtliche Strahlung weit kälter als die Luft, deren Temperatur schon durch die fortwährenden Luftströmungen mehr ausgeglichen wird. In den afrikanischen Wüsten steigt die Hitze des Sandes oft auf 50 bis 60° C. Ein mit Pflanzen bedeckter Boden bleibt kühler, wenn die Sonnenstrahlen ihn nicht direct treffen können; die Pflanzen selbst binden gewissermaassen eine bedeutende Wärmemenge, indem durch die Vegetation eine Menge Wasser verdunstet; sie erkalten aber auch, wie wir bald näher sehen werden, wenn wir die Thaubildung betrachten, bei ihrem grossen Emissionsvermögen durch Ausstrahlung der Wärme so stark, dass die Temperatur des Grases oft 8 bis 11° unter die Temperatur der Luft sinkt. Im Innern der Wälder ist die Luft beständig kühl, weil die dichte Laubdecke auf dieselbe Weise abkühlend wirkt wie eine Grasdecke, und weil die an den Gipfeln der Bäume abgekühlte Luft sich niedersenkt. 150

Wegen des unvollkommenen Wärmeleitungsvermögens kann die Wärme der obersten Bodenschichten nur nach und nach in das Innere eindringen; wenn die Oberfläche aber erkaltet, so verlieren die tieferen Bodenschichten weniger schnell ihre Wärme; schon in geringer Tiefe werden deshalb die Temperaturschwankungen unbedeutender sein, als an der Oberfläche selbst. In Deutschland verschwinden bei einer Tiefe von 6 dcm die täglichen Temperaturschwankungen, und in einer Tiefe von 24 m verschwinden sogar die jährlichen Variationen, so dass hier beständig eine Temperatur herrscht, welche nur wenig von der mittlern Temperatur des Ortes abweicht.

Obgleich alle Wärme auf der Oberfläche der Erde nur von der Sonne kommt, so hat doch die Erde auch ihre eigenthümliche Wärme, wie aus der Temperaturzunahme folgt, welche man in grossen Tiefen beobachtet hat. Wenn die Wärme nach dem Mittelpunkte der Erde hin auch in grösserer Tiefe noch in dem Maasse zunimmt, welches uns diese Beobachtungen zeigen, so musste schon in einer Tiefe von 3000 m die Temperatur des siedenden Wassers herrschen, im Mittelpunkte der Erde aber müssten alle Körper glühend sein und im geschmolzenen Zustande sich befinden. Dass wir von dieser ungeheuren Hitze im Innern der Erde auf der Oberfläche nichts merken, lässt sich durch das schlechte Leitungsvermögen der erkalteten Erdkruste erklären, welche diesen glühenden Kern einschliesst.

Die meisten wasserreichen Quellen haben eine Temperatur, welche sich in den verschiedenen Jahreszeiten nur sehr wenig ändert; in unserer Hemisphäre erreichen sie meistens ihre höchste Temperatur im September, die niedrigste im März, die Differenz ihrer höchsten und ihrer niedrigsten Temperatur beträgt in der Regel nur 1 bis 2°.

Quellen, welche aus grösseren Tiefen kommen, haben eine weit höhere Temperatur, wie dies bei vielen Salzquellen und sonstigen Mineralquellen der Fall ist. Das Wasser mancher Quellen hat fast die Temperatur des Siedepunktes.

151 Abnahme der Temperatur in den höheren Luftregionen.

Die Erwärmung der Luft hat zwei Ursachen; zunächst absorbirt sie einen Theil der von der Sonne kommenden Wärmestrahlen; weil aber die Luft die Wärmestrahlen ungleich weniger absorbirt als die Erdoberfläche, so ist auch die Erwärmung der Luft durch die Absorption der Wärmestrahlen ungleich geringer als die Erwärmung des Bodens; den bedeutendsten Antheil ihrer Wärme erhält die Atmosphäre von unten her.

Wäre die Luft keine elastische Flüssigkeit, bliebe die Dichtigkeit der Atmosphäre für alle Höhen dieselbe, so würden die am Boden erwärmten Luftschichten bis an die Gränze der Atmosphäre steigen, die obersten Schichten des Luftmeeres, welches unsere Erde einhüllt, würden auch die wärmsten sein. Weil sich aber die warmen Luftschichten bei

ihrem Aufsteigen ausdehnen, so wird bei dieser Ausdehnung Wärme gebunden, ihre Temperatur muss sinken, und so kommt es, dass die höheren Luftschichten kälter sind als die tieferen.

Dass eine solche Abnahme der Temperatur in den höheren Luftregionen wirklich stattfindet, davon überzeugt man sich, wenn man zu diesen höheren Regionen aufsteigt, mag man sich nun in einem Luftballon erheben oder den Gipfel hoher Berge besteigen.

In den Alpen entspricht im Durchschnitt eine Erhebung von 50 m einer Temperaturerniedrigung von 1⁰.

Eine Folge der mit der Höhe abnehmenden Temperatur ist, dass die Gipfel hoher Berge stets mit Schnee bedeckt sind.

Die Gränze des ewigen Schnees liegt natürlich um so höher, je mehr man sich der heissen Zone nähert. Die Höhe der Schneegränze ist für

die Küste von Norwegen .	720	Meter
Island	936	"
Alpen	2708	"
Aetna	2905	"
Himalaya	4500	"
Mexiko	4500	"
Quito	4800	"

Fig. 305 stellt die Höhenverhältnisse der Schneegrenze in verschiedenen Gegenden dar, und zwar sind Nr. 1, 2 und 3 der Illimani, der

Fig. 305.

Aconcagua und der Chimborazzo in Südamerika; 4, 5 und 6 der Schamalari, der Dhawalagiri und der Kaukasus in Asien. Nr. 7 stellt die Pyrenäen und 8 die Alpen dar; Nr. 9 den Sulitelma in Norwegen und Nr. 10 die Insel Magerö.

152 **Die Lufthülle der Erde.** Die feste zum Theil mit Wasser bedeckte Erdkugel ist mit einer gasförmigen Hülle umgeben, welche man mit dem Namen der Atmosphäre bezeichnet. Das Gasgemenge, aus welchem die Atmosphäre besteht, nennt man die Luft.

Die Hauptbestandtheile der atmosphärischen Luft sind Sauerstoffgas und Stickgas, deren Gemisch noch verhältnissmässig geringe Quantitäten von Kohlensäure und Wasserdampf beigemengt sind. In 100 Raumtheilen Luft sind 79 Raumtheile Stickgas und 21 Raumtheile Sauerstoffgas enthalten. Dieses Verhältniss ist, wie neuerdings Jolly gezeigt hat, nicht ganz constant. Der Sauerstoffgehalt wechselt nämlich zwischen 21·0 und 20·5 Proc. und zwar ist derselbe bei nördlichen Winden grösser, bei Südwinden kleiner. Der Gehalt an Kohlensäure ist an und für sich sehr gering, unterliegt aber verhältnissmässig grösseren Schwankungen als Sauerstoff und Stickstoff, indem 10·000 Raumtheile Luft zwischen 3·3 und 5·3 Raumtheile Kohlensäure enthalten. Noch veränderlicher ist der Gehalt an Wasserdampf, wovon im folgenden Capitel ausführlicher gehandelt werden soll.

Die Luft ist, wie wir schon im ersten Bande gesehen haben, der Schwere ebenso unterworfen, wie die festen und tropfbar-flüssigen Körper.

Die Lufttheilchen werden also von der Masse des Erdkörpers angezogen und dadurch auch verhindert, sich von der Erde aus in den Weltraum zu zerstreuen. Durch ihre Schwere wird die Atmosphäre zu einem integrirenden Theile der Erde, sie nimmt Theil sowohl an ihrer jährlichen wie an ihrer täglichen Bewegung.

Weil die Luft expansibel ist und das Volumen, welches eine gegebene Luftmenge einnimmt, von dem Drucke abhängt, welchem sie ausgesetzt ist, so ist klar, dass die Atmosphäre nicht überall gleiche Dichtigkeit haben kann, dass dieselbe vielmehr von unten nach oben fortwährend abnehmen muss.

Dass die tieferen Luftschichten wirklich einen stärkeren Druck auszuhalten haben, das beweisen uns die in verschiedenen Höhen angestellten Barometerbeobachtungen. Am Meeresufer ist die Höhe der Barometersäule im Mittel ungefähr 760 mm; sobald man sich aber über den Meeresspiegel erhebt, sinkt das Barometer um so mehr, je höher man steigt; zu Potosi, in einer Höhe von 4200 m ist der mittlere Barometerstand nur noch 471 mm; in jener Höhe ist also der Luftdruck nur noch 0·62 von demjenigen, welcher am Ufer des Meeres stattfindet.

In Fig. 305 auf S. 613 ist durch eine punktirte Linie die Höhe angedeutet, in welcher der Luftdruck nur noch halb so gross ist, als am Spiegel des Meeres. Diese Linie streift den Gipfel des Kaukasus.

Da mit der Erhebung über den Meeresspiegel der Luftdruck abnimmt und das Barometer sinkt, so kann das Barometer dienen, um Höhenmessungen auszuführen. Näheres über diesen Gegenstand in J. Müller's kosmischer Physik.

Mit Hülfe der für barometrische Höhenmessungen construirten Formeln kann man berechnen, wie gross der mittlere Luftdruck einer jeden beliebigen Höhe über dem Meere ist; für eine Höhe von 8 geographischen Meilen ergiebt sich auf diese Weise ein Luftdruck, welcher so gering ist, dass er nur noch einer Quecksilbersäule von 1 mm das Gleichgewicht halten kann; in jener Höhe ist also die Dichtigkeit der Luft nur noch $\frac{1}{760}$ von der auf der Oberfläche des Meeres beobachteten. In einer Höhe von 10 bis 12 geographischen Meilen ist demnach die Luft schon so verdünnt, dass ihr Druck selbst für die empfindlichsten physikalischen Instrumente kaum bemerkbar ist. Was von Luft über die Höhe von 10 bis 12 geographischen Meilen hinausgeht, ist jedenfalls ein verschwindend kleiner Bruchtheil der übrigen Atmosphäre, und deshalb nimmt man in der Regel an, dass die Atmosphäre eine Höhe von 10 bis 12 geographischen Meilen habe.

Eben weil die Luft expansibel ist, kann sie nicht eine scharfe obere Gränze haben wie die Gewässer, welche die Erdoberfläche bedecken. Es findet eben in den höheren Luftregionen ein allmäliger Uebergang zur unendlichen Verdünnung statt, und deshalb ist auch die Höhe der Atmosphäre keine absolut gegebene und präcis bestimmbare; man kann höchstens sagen, in welcher Höhe die Dichtigkeit der Luft unmerklich wird.

Nehmen wir in diesem Sinne die Höhe der Atmosphäre zu 10 bis 12 geographischen Meilen an, so sehen wir, dass diese Höhe sehr gering ist im Vergleich zum Durchmesser der Erde, welcher nahe 1700 geographische Meilen beträgt. Um sich ein klares Bild von dem Verhältniss der Erdkugel zu ihrer Atmosphäre zu machen, denke man sich eine Kugel von 17 cm Durchmesser, welche von einer 1 mm dicken luftigen Hülle umgeben ist.

Aber weit unter der angegebenen Gränze verschwindet die letzte Spur des organischen Lebens, welches weder eine solche Luftverdünnung, noch eine so niedrige Temperatur ertragen kann, wie sie in jenen Höhen herrscht und welches schwerlich bis auf die Gipfel der höchsten Berge hinaufsteigt.

Variationen des Barometerstandes. Wir haben schon im I. Bande gesehen, dass der Luftdruck durch das Barometer gemessen wird. Nun aber beobachtet man beständige Schwankungen an diesem Instrumente, was eine abwechselnde Ab- und Zunahme des Luftdruckes andeutet. 153

Die Variationen des Barometers sind theils *periodische* theils *zufällige*.

Die *periodischen* Schwankungen treten in den Tropen sehr entschieden auf; das Barometer fällt von 10 Uhr Morgens bis 4 Uhr Nachmittags, steigt dann bis 11 Uhr Nachts, fällt wieder bis 4 Uhr Morgens und steigt abermals bis 10 Uhr Morgens. Der Barometerstand zeigt

also zwei tägliche Maxima um 10 Uhr Morgens und um 11 Uhr Nachts und zwei Minima um 4 Uhr Morgens und um 4 Uhr Abends.

Die Grösse der täglichen Schwankungen beträgt in den Tropen ungefähr 2 mm.

Auch eine jährliche Periode der Barometerschwankungen zeigt sich in den Tropen ganz entschieden. Das Barometer sinkt nördlich vom Aequator vom Januar bis zum Juli und steigt dann wieder vom Juli bis zum Januar. Im Juli ist der mittlere Barometerstand 2 bis 4 mm niedriger als im Januar.

In höheren Breiten sind die zufälligen Schwankungen des Barometers so bedeutend, dass durch sie die hier sehr geringen periodischen Schwankungen ganz maskirt werden. Um entscheiden zu können, ob mitten in den beständig stattfindenden zufälligen Schwankungen des Barometers sich nicht auch ein periodisches Steigen und Fallen geltend mache, muss man die Mittelzahlen einer grossen Reihe von Barometerbeobachtungen mit einander vergleichen, welche regelmässig zu bestimmten Stunden des Tages angestellt worden sind. Man muss mindestens Monate lang das Barometer an mehreren bestimmten Stunden des Tages beobachten und das Mittel aus allen zu derselben Stunde gemachten Beobachtungen nehmen, um die Existenz einer täglichen Periode der Barometerschwankungen auch für unsere Gegenden zu beweisen.

Solche Beobachtungen haben nun gezeigt, dass allerdings auch bei uns periodische Schwankungen stattfinden. Um 9 Uhr Morgens steht in unseren Gegenden das Barometer im Durchschnitt um 0·7 mm höher als um 2 Uhr Nachmittags; auch ist der mittlere Barometerstand des Sommers etwas niedriger als der des Winters.

154 **Ursachen der Barometerschwankungen.** Die Ursache aller Barometerschwankungen ist in der ungleichen und stets sich ändernden Wärmevertheilung auf der Erde zu suchen. Da sich die Wärmevertheilung auf der Erde beständig ändert, so wird auch das Gleichgewicht in jedem Augenblicke gestört; es entstehen Luftströmungen, welche das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen streben, und so ist denn die Luft in beständiger Bewegung, bald mehr erwärmt und deshalb leichter, bald wieder erkaltet und deshalb dichter; bald mehr, bald weniger Wasserdampf enthaltend, wird auch der Druck der Luftsäule fortwährenden Veränderungen unterworfen sein, welche uns das Barometer anzeigt.

Dass wirkliche Temperaturveränderungen die Ursache der Barometerschwankungen sind, geht schon daraus hervor, dass sie in den Tropen, wo die Temperatur so wenig veränderlich ist, auch am unbedeutendsten sind, in höheren Breiten dagegen, wo die Variationen der Temperatur immer bedeutender werden, da ist auch die Amplitude der zufälligen Barometerschwankungen sehr gross, ja selbst im Sommer, wo die Tem-

peratur im Allgemeinen weniger veränderlich ist, sind die Oscillationen des Barometers kleiner, als im Winter.

Obgleich man im Allgemeinen nachweisen kann, dass die ungleiche und stets sich ändernde Erwärmung der Luft beständige Veränderungen in der Grösse des Luftdrucks zur Folge haben muss, so sind wir doch noch weit davon entfernt, in allen einzelnen Fällen den Zusammenhang genügend nachweisen zu können.

Wenn an irgend einem Orte die Luft bedeutend erwärmt wird, so dehnt sie sich aus, die Luftsäule erhebt sich über die Luftmasse, welche auf den kälteren Umgebungen ruht, die in die Höhe gestiegene Luft wird also oben nach den Seiten hin abfliessen, der Druck der Luft muss also an dem wärmeren Orte abnehmen, das Barometer wird daselbst sinken müssen; in den kälteren Umgebungen aber muss das Barometer steigen, weil sich in den oberen Regionen der erwärmten Gegenden seitwärts abfliessende Luft über die Atmosphäre der kälteren Gegenden verbreitet.

Dadurch erklärt sich auch, warum in unseren Gegenden im Durchschnitte bei Südwestwinden das Barometer am tiefsten, bei Nordostwinden am höchsten steht; die Südwestwinde bringen uns warme Luft, während uns die Nordostwinde kältere Luft zuführen; da wo ein warmer Luftstrom weht, müsste die Atmosphäre eine grössere Höhe haben, als da, wo der kalte Wind weht, wenn der Druck der ganzen Luftsäule an beiden Orten derselbe sein sollte; wäre dies aber auch wirklich der Fall, so würde die Luft des warmen Stromes oben abfliessen, das Barometer also unter dem warmen Luftstrome sinken, unter dem kalten dagegen steigen.

In Europa sind im Durchschnitte die Südwestwinde auch die Regenwinde, weil sie, von wärmeren Meeren kommend, mit Wasserdampf gesättigt sind, welcher sich nach und nach verdichtet und als Regen niederfällt, wenn der Wind zu immer kälteren Gegenden gelangt. In dieser Condensation des Wasserdampfes ist ein zweiter Grund zu suchen, warum das Barometer bei Südwestwinden niedrig steht. So lange nämlich der Wasserdampf als förmliches Gas einen Bestandtheil der Atmosphäre ausmacht, ist ihm ein Theil des atmosphärischen Druckes zuzuschreiben, ein Theil der Quecksilbersäule im Barometer wird durch den Wasserdampf getragen; das Barometer muss also sinken, wenn der Wasserdampf aus der Atmosphäre durch Verdichtung ausgeschieden wird.

Da die Südwinde, welche in unseren Gegenden ein Sinken des Barometers bewirken, uns auch eine feuchte Luft zuführen und regnerisches Wetter bringen, während das Barometer steigt, wenn Nordostwinde wehen, welche die Luft trocken und den Himmel heiter machen, so kann man allerdings sagen, dass im Allgemeinen ein hoher Barometerstand schönes Wetter, ein tiefer aber schlechtes Wetter anzeigt. Dies ist aber, wie gesagt, nur eine Durchschnittsregel, denn bei Nordostwind ist der Himmel auch öfters bewölkt, bei Südwestwind auch manchmal heiter; sie ist

jedoch in derselben Ausdehnung wahr wie die, dass bei Nordostwind das Barometer hoch, bei Südwestwind dagegen tief steht; dies ist auch nicht immer, sondern nur im Durchschnitt wahr. Wir können uns von solchen Anomalien nicht immer genügende Rechenschaft geben, weil uns nicht alle Elemente bekannt sind, welche den Gleichgewichtszustand der Atmosphäre bedingen.

Dass ein hoher Barometerstand im Allgemeinen heiteres Wetter, ein tiefer aber trübes Wetter anzeigt, ist auch nur für solche Orte wahr, an welchen die warmen Winde zugleich die Regen bringenden sind. An dem Ausflusse des La Plata-Stromes z. B. sind die kalten Südostwinde, welche vom Meere her wehen, und das Barometer steigen machen, zugleich die Regenwinde; die warmen Nordwestwinde aber, bei welchen das Barometer sinkt, sind trockene Landwinde und bringen heiteres Wetter. Dem Umstande, dass dort der Regen durch kalte Winde gebracht wird, ist die geringe Regenmenge dieser Gegenden zuzuschreiben, während unter gleicher Breite an den Westküsten von Südamerika sehr viel Regen fällt, indem hier der warme Nordwestwind zugleich ein Seewind ist.

155 **Entstehung der Winde.** Wenn man die Thür zwischen einem warmen und einem kalten Zimmer ein wenig öffnet, Fig. 306, so strömt durch die Spalte oben warme Luft aus dem warmen in das kalte Zimmer, während unten kalte Luft in das geheizte Zimmer einströmt, wie man leicht mit Hülfe einer Kerzenflamme nachweisen kann. Auch im Grossen sieht man die Luft in den stärker erwärmten Gegenden aufsteigen und in der Höhe nach den kälteren abfliessen, während unten die Luft von den kälteren Gegenden den wärmeren zuströmt.

Fig. 306.



Ein einfaches Beispiel geben uns die Land- und Seewinde, welche man häufig an den Meeresküsten, namentlich aber auf den Inseln wahrnimmt. Einige Stunden nach Sonnenaufgang erhebt sich ein von dem Meere nach der Küste gerichteter Wind, der Seewind, weil das feste Land unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen stärker erwärmt wird als das Meer; über dem Lande steigt die Luft in die Höhe und fliesst oben nach dem Meere hin ab, während unten die Luft vom Meere gegen die Küsten strömt. Dieser Seewind ist anfangs schwach und nur an den Küsten selbst fühlbar, später nimmt er zu und zeigt sich dann auch auf dem Meere schon in grösserer Entfernung von der Küste; zwischen 2 und 3 Uhr Nachmittags wird er am stärksten, nimmt dann wieder ab, und gegen Untergang der Sonne tritt eine Windstille ein. Nun

erkaltet Land und Meer durch die Wärmestrahlung gegen den Himmelsraum, das Land erkaltet aber rascher als das Meer und nun strömt die Luft in den unteren Regionen vom Lande nach dem Meere, während in den oberen Luftregionen eine entgegengesetzte Strömung stattfindet.

Zu den Ursachen, welche Luftströmungen, ja die heftigsten Stürme erzeugen können, ist auch eine schnelle Condensation des atmosphärischen Wasserdampfes zu zählen. Wenn man bedenkt, welch eine ungeheure Wassermasse während eines Platzregens in wenigen Minuten zur Erde fällt, welch ungeheures Volumen dieses Wasser eingenommen haben muss, als es noch in Dampfgestalt in der Atmosphäre schwebte, so ist klar, dass durch die rasche Condensation dieser Wasserdämpfe eine bedeutende Luftverdünnung bewirkt wird, und dass die Luft von allen Seiten her mit Gewalt in den verdünnten Raum eindringen muss.

Oft sieht man die Wolken in anderer Richtung ziehen, als die ist, welche die Windfahnen zeigen, und oft ziehen die höheren Wolken in anderer Richtung als die tiefer schwebenden, woraus hervorgeht, dass in verschiedenen Höhen Luftströmungen nach verschiedener Richtung stattfinden.

Passatwinde und Moussons. Als Columbus auf seiner Entdeckungsreise nach Amerika seine Schiffe durch einen beständigen Ostwind fortgetrieben sah, wurden seine Gefährten mit Schrecken erfüllt, weil sie fürchteten, nimmer nach Europa zurückkehren zu können. Dieser in den Tropen beständig von Osten nach Westen wehende Wind, welcher so sehr das Erstaunen der Seefahrer des 15. Jahrhunderts erregte, ist der Passatwind. Die Schiffer benutzen diesen Wind, um von Europa nach Amerika zu segeln, indem sie von Madeira aus südlich bis in die Nähe des Wendekreises steuern, wo sie dann durch den Passat nach Westen getrieben werden. **156**

Im Atlantischen Ocean erstreckt sich der Passatwind bis zum 29., im Grossen Ocean nur bis zum 25. Grade nördlicher Breite. In der nördlichen Hälfte der heissen Zone ist die Richtung des Passatwindes eine nordöstliche; je mehr er sich aber dem Aequator nähert, desto mehr wird seine Richtung rein östlich. Die Grenze des Passats ist in der südlichen Halbkugel weniger genau bestimmt, dort aber hat der Passat eine südöstliche Richtung, die mehr und mehr östlich wird, je mehr er gegen den Aequator vordringt.

Diese Winde wehen rund um die ganze Erde, doch sind sie in der Regel erst 50 Meilen weit vom festen Lande entschieden merklich.

Da, wo der Nordostpassat der nördlichen und der Südostpassat der südlichen Hemisphäre zusammentreffen, combiniren sie sich zu einem rein östlichen Winde, der aber unmerklich wird, weil die horizontale Bewegung der durch die Intensität der Sonnenstrahlen stark erwärmten und deshalb mächtig aufsteigenden Luft eben durch die verticale Bewegung neutralisirt wird. Es würde in diesen Gegenden eine fast voll-

kommene Windstille herrschen, wenn nicht die heftigen Stürme, welche die fast täglich unter Donner und Blitz stattfindenden Regengüsse begleiten, die Ruhe der Atmosphäre störten und das Wehen sanfter regelmässiger Winde unmöglich machten.

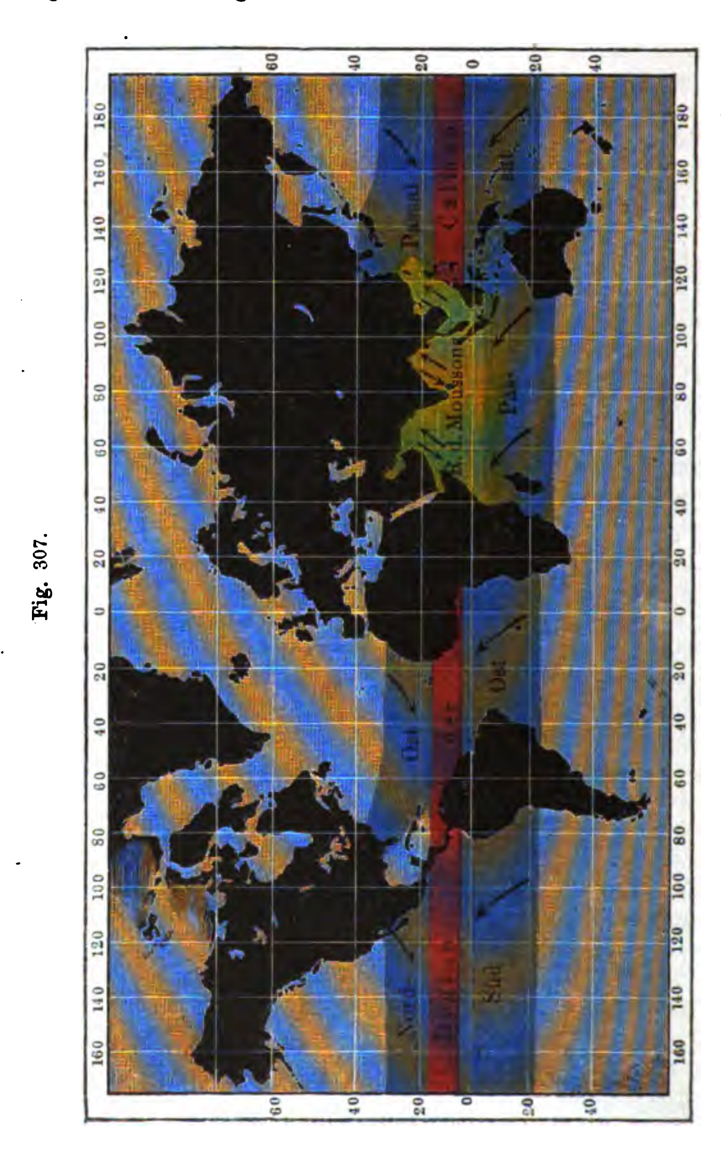


Fig. 307.

Diese Zone, welche die Passatwinde der beiden Hemisphären trennt, ist die **Region der Calmen**.

Das Kärtchen, Fig. 307, dient dazu, die Gegenden zu zeigen, in welchen die Passatwinde herrschen. Die Mitte der Region der Calmen, welche im Durchschnitte eine Breite von 6⁰ hat, fällt nicht, wie man wohl erwarten sollte, mit dem Aequator zusammen, sondern sie liegt nördlich von demselben. Während unserer Sommermonate ist der Gürtel der Calmen breiter, und seine nördliche Gränze entfernt sich mehr vom Aequator, während die südliche Gränze sich nur wenig ändert.

Die Ursache davon, dass die Region der Calmen auf der nördlichen Hemisphäre liegt, ist wohl in der Configuration der Continente zu suchen.

Die Passatwinde lassen sich leicht erklären. Die Luft, welche in den Aequatorialgegenden stark erwärmt in die Höhe steigt, erhebt sich über die kälteren Luftmassen zu beiden Seiten und strömt oben nach den Polen hin ab, während unten die Luft von den Polen her dem Aequator zufliesst. Wenn die Erde keine Axendrehung hätte, so würde der Passatwind auf der nördlichen Halbkugel gerade von Norden nach Süden, auf der südlichen Hemisphäre aber in entgegengesetzter Richtung wehen. Nun aber dreht sich die Erde von Westen nach Osten, und das Luftmeer, welches sie umgiebt, theilt diese Rotationsbewegung.

Je näher ein Ort der Erdoberfläche den Polen liegt, desto langsamer wird er sich in dem während 24 Stunden zu beschreibenden Kreise fortbewegen, weil dieser Kreis um so kleiner ist, je weiter man sich vom Aequator entfernt. Demnach ist auch die Rotationsgeschwindigkeit der über der Erde ruhenden Luftmasse in der Nähe der Pole geringer als am Aequator; wenn nun eine Luftmasse aus höheren Breiten dem Aequator zugeführt wird, so langt sie mit geringerer Rotationsgeschwindigkeit über Ländern an, welche sich schneller von Westen nach Osten bewegen; in Beziehung auf diesen, unter ihr sich fortbewegenden Boden hat sie also eine Bewegung von Osten nach Westen. Diese Bewegung combinirt sich mit der gegen den Aequator hin fortschreitenden Bewegung auf der nördlichen Halbkugel zu einem Nord-, auf der südlichen aber zu einem Südostwinde.

Die in den Aequatorialgegenden aufsteigende Luft fliesst in der Höhe nach beiden Seiten hin ab, um sich nach den Polen hin zu ergiessen. Die Richtung dieses oberen Passates ist natürlich der des unteren gerade entgegengesetzt, sie ist in der nördlichen Halbkugel eine südwestliche, in der südlichen Halbkugel eine nordwestliche.

Dass in den oberen Luftregionen wirklich ein Passat weht, welcher dem unteren entgegengesetzt ist, lässt sich durch Thatsachen beweisen; so wurde z. B. am 25. Februar 1835 bei einem Ausbruche des Vulcans von Cosiguina im Staate Guatimala die Asche bis in die obere Höhe des oberen Passats geschleudert, der sie in südwestlicher Richtung fortführte, so dass sie auf der Insel Jamaica niederfiel, obgleich in den unteren Regionen der Nordostpassat herrschte.

In grösserer Entfernung vom Aequator senkt sich der obere Passat mehr und mehr gegen die Erdoberfläche. Auf dem Gipfel des Piks von Teneriffa herrschen fast immer Westwinde, während am Meeresspiegel der untere Passat weht.

Im indischen Ocean ist die Regelmässigkeit der Passatwinde durch die Configuration der Ländermassen, welche dieses Meer umgeben, namentlich aber durch den asiatischen Continent, gestört. Im südlichen Theile des indischen Oceans zwischen Neuholland und Madagaskar herrscht noch das ganze Jahr hindurch der Südostpassat, in dem nördlichen Theile dieses Meeres aber weht während der einen Hälfte des Jahres ein beständiger Südwest-, während der anderen Hälfte des Jahres ein beständiger Nordostwind. Diese regelmässig abwechselnden Winde werden Moussons genannt.

Der Südwestwind weht vom April bis zum October, während der übrigen Monate des Jahres weht der Nordostwind.

Während in den Wintermonaten der asiatische Continent erkaltet, die Sonne aber in südlicheren Gegenden eine grössere Wärme erzeugt, muss natürlich ein Nordostpassat von dem kälteren Asien nach den heisseren Gegenden wehen. In dieser Zeit ist auch im indischen Ocean der Nordostpassat von dem Südostpassate durch die Region der Calmen getrennt.

Während unseres Sommers wird das Wehen des Südostpassates zwischen Neuholland und Madagaskar nicht gestört, in den nördlichen Theilen des indischen Oceans aber, in welchen im Winter ein Nordostwind geherrscht hatte, wird dieser in einen Südwestwind verwandelt, weil sich nun der asiatische Continent sehr stark erwärmt, und also eine Luftströmung nach Norden hin veranlasst, welche durch die Rotation der Erde in einen Südwestwind verwandelt wird.

157 **Winde in höheren Breiten.** Der obere Passat, welcher die Luft von den Aequatorialgegenden zurückführt, senkt sich, wie schon erwähnt wurde, immer mehr und erreicht endlich als Südwestwind den Boden; ausserhalb der Region der Passatwinde gehen daher die beiden Luftströmungen, welche die Luft von den Polen zum Aequator und vom Aequator zurück nach den Polen führen, nicht mehr über einander, sondern neben einander her, sie streben einander gegenseitig zu verdrängen, bald erlangt der Südwest, bald der Nordost die Oberhand, und bei dem Uebergange aus einer dieser Windrichtungen in eine andere sehen wir die Zwischenwinde nach allen Richtungen der Windrose wehen.

Obgleich auch in höheren Breiten Südwest und Nordost die herrschenden Winde sind, so findet zwischen ihnen doch keine so regelmässige periodische Abwechselung statt wie bei den Moussons im indischen Oceane.

Eine eigenthümliche Erscheinung ist jener Wind, welcher in der Schweiz unter dem Namen Föhn, in Tyrol als „warmer Wind“ oder Sirocco bekannt ist und insbesondere im Frühlinge eine hervorragende

meteorologische Rolle spielt. Sein Gebiet erstreckt sich vom Kamme der Alpen gegen Norden bis Schopfloch in Würtemberg, im Westen bis Genf, im Osten bis Salzburg. Sein Herannahen wird durch niedrigen Barometerstand, tiefblaue Farbe des Himmels und grosse Durchsichtigkeit der Luft, sowie durch sehr hohe lange zerfaserte Wolkenstreifen verkündet. Die Temperatur steigt mit überraschender Schnelligkeit, manchmal um 25° C. innerhalb weniger Stunden; zugleich beobachtet man physiologische Wirkungen, wie z. B. Beklommenheit des Athems, Kopfschmerzen und dergleichen. Der Sturm tritt dann meistens plötzlich auf. Von den beschneiten Bergkämmen wird der Schnee emporgewirbelt und die Höhen werden dadurch „geschwärzt“. Meistens dauert er einige Tage in unregelmässigen Stössen an, seine Richtung ist ziemlich genau von Süden nach Norden. Besonders auffallend ist seine grosse Trockenheit. Liegt Schnee auf den Strassen, so wird derselbe manchmal so rasch verdampft, dass kein Tropfen Wasser sichtbar wird. Unmittelbar an die Schneereste gränzt der staubtrockene Boden. Nach einigen Tagen trübt sich der Himmel, der Wind legt sich und es folgt ein Niederschlag. Manchmal aber „geht der Wind aus“, ohne dass er Regen bringt, worauf dann meist längeres heiteres Wetter folgt.

Südlich von der Alpenkette erscheint derselbe Wind feucht und bringt meist schon Niederschläge, während er gleichzeitig nördlich der Alpenkette trocken auftritt.

Der Ursprung dieses Windes wurde von einigen Meteorologen in die Sahara versetzt, deren erhitzter Wüstenboden seine Wärme an ihn abgebe; eine Ansicht, der auch mehrere Geologen beitraten, da sie unter Herbeiziehung der Annahme, dass die Sahara früher meerbedeckt gewesen, auf diese Weise das Schmelzen der Gletscher, welche früher eine riesige Ausdehnung hatten, zu erklären versuchten.

Gegen diese Annahme ist insbesondere Dove aufgetreten. H. Helmholtz hat dann zuerst eine andere Erklärung der Eigenschaften dieses Windes gegeben, die sich auf die Principien der mechanischen Wärmetheorie stützt. Die Südwinde, welche die warme und feuchte Luft des Mittelmeeres nach Norden treiben und sie zwingen, zur Höhe der Alpenkämme emporzusteigen, wo der Luftdruck ein viel geringerer ist, erleiden durch die Ausdehnung eine beträchtliche Abkühlung und setzen, da das Maximum der Spannkraft ihrer Wasserdämpfe bei dieser niedrigen Temperatur überschritten wird, den grösseren Theil ihres Wassergehaltes als Regen und Schnee ab. Beim Niedersteigen in die nördlich gelegenen Thäler wird die Luft wieder verdichtet, hierdurch erwärmt und erlangt dadurch eine hohe relative Trockenheit. Auf diese Weise erklärt sich, dass derselbe Wind vorher feucht, dann wieder trocken, in der Höhe kalt, in der Tiefe warm auftritt. Die Rechnung ergiebt, dass Luft, welche auf den Kämmen der Alpen in circa 3000 m Höhe unter einem Drucke von 530 mm etwa 3° C. zeigt, beim Hinabstürzen in die Tiefe von

500 m Seehöhe, wo der Druck 713 mm beträgt, eine Temperatur von 27·6° C. erlangen kann.

Der Director der meteorologischen Centralanstalt in Wien, D. Hann, welcher diese Erklärung ebenfalls vertritt, machte darauf aufmerksam, dass dem Föhn ganz ähnliche Winde unter ähnlichen Bedingungen auch in Grönland und in Siebenbürgen beobachtet worden sind. Der Föhn wäre demnach als ein Zweig des gewöhnlichen Aequatorialstromes zu betrachten, der durch das Uebersteigen der Alpen getrocknet und dann beim Niedersinken erwärmt wird.

Die folgende Tabelle giebt die Häufigkeit der Winde in verschiedenen Ländern an; sie giebt nämlich an, wie oft im Durchschnitte unter je 1000 Tagen ein jeder der acht Hauptwinde weht.

Länder	N.	N.-O.	O.	S.-O.	S.	S.-W.	W.-N.	W.
England	82	111	99	81	111	225	171	120
Frankreich . . .	126	140	84	76	117	192	155	110
Deutschland . . .	84	98	119	87	97	185	198	131
Dänemark	65	98	100	129	92	198	161	156
Schweden	102	104	80	110	128	210	159	106
Russland	99	191	81	130	98	143	166	182
Nordamerika . . .	96	116	49	108	123	197	101	210

158 **Gesetz der Winddrehung.** Obgleich bei einer oberflächlichen Betrachtung in unseren Gegenden die Aenderungen in der Windrichtung ganz regellos zu sein scheinen, so haben doch aufmerksamere Beobachter schon lange die Bemerkung gemacht, dass die Winde in der Regel in folgender Ordnung auf einander folgen:

S, SW, W, NW, N, NO, O, SO, S.

Am regelmässigsten lässt sich diese Drehung des Windes während des Winters beobachten; die mit diesen Umständen zusammenhängenden Veränderungen des Barometers und des Thermometers hat Dove sehr schön mit folgenden Worten geschildert:

„Wenn der Südwest, immer heftiger wehend, endlich vollkommen durchgedrungen ist, erhöht er die Temperatur über den Gefrierpunkt, es kann daher nicht mehr schneien, sondern es regnet, während das Barometer seinen niedrigsten Stand erreicht. Nun dreht sich der Wind nach West und der dichte Flockenschnee beweist ebenso gut den einfallenden kälteren Wind, als das rasch steigende Barometer, die Windfahne und das Thermometer. Mit Nord heitert der Himmel sich auf, mit Nordost tritt das Maximum der Kälte und des Barometers ein. Aber allmälig beginnt dieses zu fallen, und feine Cirri zeigen durch die Richtung ihres

Entstehens den oben eingetretenen südlicheren Wind, den das Barometer schon bemerkt, wenn auch die Windfahne nichts davon weiss und noch ruhig Ost zeigt. Doch immer bestimmter verdrängt der südliche Wind den Ost von oben herab, bei entschiedenem Fallen des Quecksilbers wird die Windfahne *S O*, der Himmel bezieht sich allmälig immer mehr, und mit steigender Wärme verwandelt sich der bei *SO* und *S* fallende Schnee bei *SW* wieder in Regen. Nun geht es von Neuem an, und höchst charakteristisch ist der Niederschlag auf der Ostseite von dem auf der Westseite gewöhnlich durch eine kurze Aufhellung getrennt."

Nicht immer lässt sich die Drehung des Windes so rein beobachten, wie es eben angeführt wurde, indem häufig ein Zurückspringen des Windes stattfindet; ein solches Zurückspringen wird aber weit häufiger auf der Westseite der Windrose beobachtet als auf der Ostseite. Eine vollständige Umdrehung des Windes in entgegengesetzter Richtung, nämlich von *S* nach *O*, *N*, *W*, wird in Europa höchst selten beobachtet.

Die Erklärung dieses Gesetzes ergiebt sich durch die Verallgemeinerung der Erklärung der Passatwinde.

Wird die Luft durch irgend eine Ursache von den Polen nach dem Aequator getrieben, so kommt sie von Orten, deren Rotationsgeschwindigkeit geringer ist, an andere Orte, welche eine grössere Rotationsgeschwindigkeit besitzen; ihre Bewegung erhält dadurch eine westliche Richtung, wie wir schon beim Passatwinde gesehen haben. Auf der nördlichen Halbkugel gehen deshalb die Winde, welche als Nordwinde entstehen, bei ihrem allmäligen Fortrücken durch *N O* in *O* über. Ist auf diese Weise ein Ostwind entstanden, so wird dieser, wenn die Ursache fortdauert, welche die Luft nach dem Aequator hintreibt, hemmend auf den Polarstrom wirken, die Luft wird die Rotationsgeschwindigkeit des Ortes annehmen, über welchem sie sich befindet, und wenn nun die Tendenz, nach dem Aequator zu strömen, immer noch fortdauert, so springt der Wind nach Norden zurück, und dieselbe Reihe von Erscheinungen wiederholt sich.

Wenn aber, nachdem die Polarströme eine Zeitlang geherrscht haben und die Windrichtung östlich geworden ist, Aequatorialströme eintreten, so wird der Ostwind durch Südost nach Süd umschlagen. Wenn die Luft von Süden nach Norden fortströmt, so gelangt sie mit der grösseren Rotationsgeschwindigkeit derjenigen Parallelkreise, welche dem Aequator näher liegen, an Orte, welche eine geringere Rotationsgeschwindigkeit haben; sie wird also der von Westen nach Osten rotirenden Erdoberfläche mit noch grösserer Rotationsgeschwindigkeit gleichsam voraneilen, die südliche Windrichtung wird allmälig südwestlich und dann ganz westlich werden müssen. Bei fortdauernder Tendenz der Luft, nach dem Pole zu strömen, wird der Wind alsbald wieder nach Süd zurückspringen, gerade so, wie der Ost nach Norden zurückspringt; wenn aber die Aequatorialströmung durch eine Polarströmung verdrängt wird, so schlägt der Westwind durch Nordwest nach Westen um.

Auf der südlichen Halbkugel muss der Wind in entgegengesetzter Richtung umschlagen.

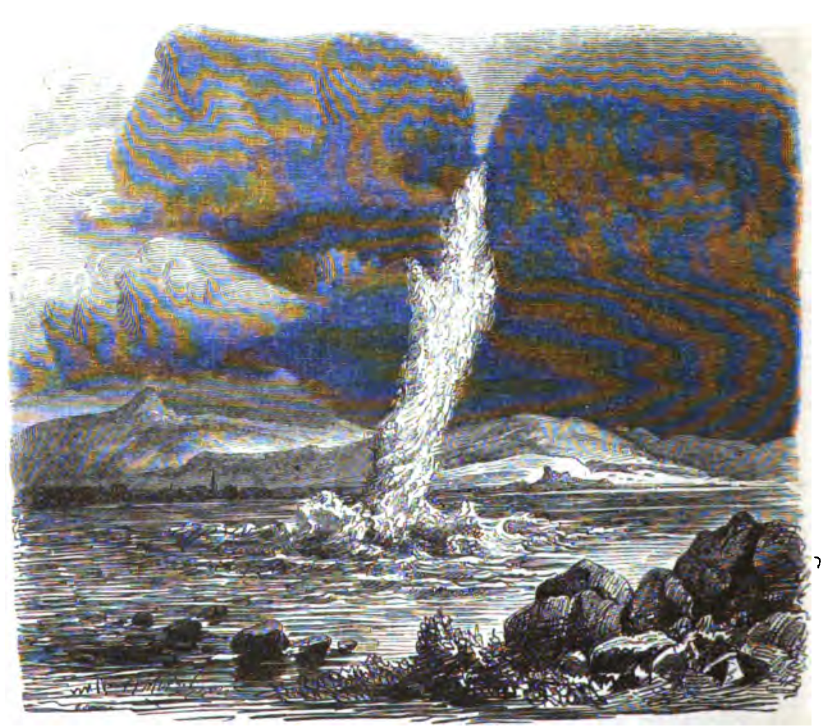
Wo in den Tropen die Passatwinde wehen, giebt es an der Erdoberfläche selbst gar keine vollständige Drehung, die Richtung des Passates wird nur bei seinem Vordringen immer mehr östlich.

In der Region der Moussons findet im Laufe eines ganzen Jahres nur eine einzige Drehung statt. Man sieht also, dass die Windverhältnisse der Tropen der einfachste Fall des Drehungsgesetzes sind.

159 **Stürme.** Die Stürme sind Folgen einer bedeutenden Störung im Gleichgewichte der Atmosphäre, und höchst wahrscheinlich rührt die Störung von einer raschen Condensation der Wasserdämpfe her, wie dies schon oben angedeutet wurde.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Stürme meistens als grosse fortschreitende Wirbel zu betrachten sind.

Fig. 308.



In den Tropen wüthen die Stürme ungleich heftiger als in höheren Breiten; die Zerstörungen der Orkane, welche man in Amerika mit dem Namen der Tornados bezeichnet, sind wahrhaft fürchterlich. So wurden

z. B. durch den Sturm, welcher am 26. Juli 1825 Guadeloupe verwüstete, solid gebaute Häuser umgerissen; Kanonen wurden bis zur Brüstung der Batterie, auf welcher sie standen, fortgeschleudert, ein Brett von ungefähr 1 m Länge, 20 cm Breite und 2 cm Dicke wurde mit solcher Geschwindigkeit durch die Luft gejagt, dass es den Stamm eines Palmbaumes, welcher ungefähr $\frac{1}{2}$ m im Durchmesser hatte, durch und durch bohrte.

Oft sieht man bei ruhigem Wetter, wie Sand und Staub durch den Wind in wirbelnder Bewegung fortgeführt werden. Bei herannahenden Gewittern sieht man schon grössere Luftwirbel der Art, welche Staub, Blätter, Stroh etc. mit in die Höhe nehmen. Die Tromben sind nichts Anderes als solche Wirbel in grösserem Maassstabe; sie werden in der Regel durch den Kampf zweier in den oberen Luftregionen in entgegengesetzter Richtung wehender Winde erzeugt. Sie bilden gewöhnlich einen Doppelkegel; der obere Theil desselben, dessen Spitze herabgesenkt ist, besteht aus einer Wolkenmasse, während der untere Kegel, dessen Spitze nach oben gerichtet ist, aus Wasser besteht, wenn das Meteor auf dem Meere oder über Seen und Flüssen sich bildet, oder aus Sand und sonstigen festen Körpern, wenn die Trombe über das Land hinzieht. Tromben sind im Stande, Bäume zu entwurzeln, Häuser abzudecken, Balken mehrere hundert Schritte weit fortzuschleudern etc. Die Wassertromben sind unter dem Namen der Wasserhosen bekannt.

Fig. 308 stellt eine im Jahre 1858 in der Nähe von Königswinter auf dem Rheine beobachtete Wasserhose dar.

Absolute und relative Feuchtigkeit der Luft; Hygrometer, Psychrometer. **160** Wenn man an einem heissen Sommertage eine mit Wasser gefüllte Schale ins Freie stellt, so sieht man die Quantität des Wassers rasch abnehmen; es verdunstet, das heisst, es geht in Dampfgestalt über und verbreitet sich in der Luft. Der Wasserdampf ist, wie jedes andere farblose durchsichtige Gas, für unsere Blicke unsichtbar, das Wasser scheint, indem es verdunstet, gänzlich verschwunden zu sein.

Das in der Luft verbreitete Wasser wird erst wieder sichtbar, wenn es, in seinen flüssigen Zustand zurückkehrend, Nebel oder Wolken, Thau oder Reif bildet.

Den Wassergehalt der Luft kann man auf zweierlei Weise ausdrücken. Entweder man giebt das Gewicht des Wasserdampfes p (in Grammen) an, welcher in 1 cbm der Luft enthalten ist (absolute Feuchtigkeit), oder man sucht das Verhältniss $\frac{p}{P}$ zwischen dem Gewichte des in einem Luftquantum wirklich vorhandenen Dampfquantums p und dem des bei derselben Temperatur im höchsten Falle möglichen Quantums P (relative Feuchtigkeit). Die letztere Zahl ist daher nie grösser als Eins. Um Brüche zu vermeiden, pflegt man diese relative Feuchtigkeit

gewöhnlich in Procenten der Maximalfeuchtigkeit anzugeben, d. h. man drückt sie durch die Zahl $100 \frac{p}{P}$ aus, und nennt diese den **Feuchtigkeitsgrad**. Z. B. es seien in 1 cbm Luft 4·91 g Wasserdampf enthalten, so ist die absolute Feuchtigkeit gleich 4·91. Wäre die Temperatur der Luft gleich 20° C., so könnten darin laut Tabelle S. 246 per Liter im höchsten Falle 0·00001731 kg, also im Cubikmeter 17·31 g Wasserdampf aufgenommen werden. Die relative Feuchtigkeit wäre also dann

$$= \frac{4 \cdot 91}{17 \cdot 31} = 0 \cdot 28,$$

der Feuchtigkeitsgrad = 28. Die relative Feuchtigkeit ist also ausser von der Wassermenge auch noch von der Temperatur abhängig, da die Maximalfeuchtigkeit, welche dabei gleich Eins gesetzt wird, mit der Temperatur zunimmt. Vollständig trockene Luft hat die absolute und die relative Feuchtigkeit gleich Null.

Die **absolute** Feuchtigkeit kann direct bestimmt werden, indem man ein gemessenes Luftquantum durch Röhren streichen lässt, welche mit Schwefelsäure oder mit Chlorcalcium gefüllt sind, und den zurückgehaltenen Wasserdampf direct wiegt. Diese Methode ist zwar genau, aber zu umständlich um häufig angewendet zu werden.

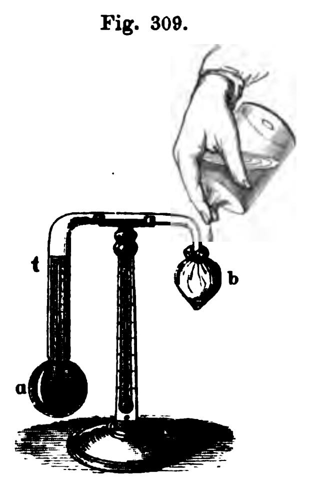
Leichter ist es, die **relative** Feuchtigkeit zu ermitteln, indem man sich auf das jedenfalls sehr nahe richtige Gesetz stützt, dass bei gleicher Temperatur sich die Spannkräfte des Wasserdampfes in der Luft verhalten wie die vorhandenen Dampfmengen. Nennen wir also wieder p die wirklich vorhandene, P die grösstmögliche Dampfmenge, dann f die wirklich vorhandene, F die Maximalspannkraft für dieselbe Temperatur, so ist

$$\frac{p}{P} = \frac{f}{F}$$

die relative Feuchtigkeit, also $100 \frac{f}{F}$ der in Procenten ausgedrückte Feuchtigkeitsgrad. F ist stets aus den Spannkraftstabellen S. 192 bekannt, sobald die Temperatur t bekannt ist, f dagegen muss durch den Versuch ermittelt werden. Dazu giebt es zwei Methoden. Eine erste Methode beruht darauf, dass man die zu untersuchende Luft abkühlt, bis sie den Sättigungspunkt (Thaupunkt) erreicht hat. Man findet so die Temperatur τ, für welche die Spannung f die Maximalspannung ist und braucht daher nur für τ die Maximalspannung den Tabellen zu entnehmen, um f zu erhalten. Auf diesem Princip beruht das **Condensationshygrometer**, welches wir Fig. 309 in seiner älteren Form von **Daniell** abbilden. Dasselbe besteht aus einer gekrümmten Glasröhre, welche mit zwei Kugeln endigt; die eine, a, ist entweder vergoldet oder mit einer ganz dünnen glänzenden Platinschicht überzogen, die andere ist mit einem Läppchen feiner Leinwand umwickelt. Die

Kugel a ist zur Hälfte mit Aether gefüllt und enthält ein kleines Thermometer, dessen Theilung in die Röhre t hineinragt. Der Apparat ist vollkommen luftleer. Wenn man nun Aether auf die Kugel b tröpfelt, so wird sie durch die Verdampfung des Aethers erkaltet, im Inneren derselben werden Aetherdämpfe condensirt und dadurch eine Verdampfung des Aethers in der Kugel a bewirkt, indem der Aether aus der wärmeren Kugel a in die kältere b überdestillirt. Bei der Dampfbildung in der Kugel a wird aber ebenfalls Wärme gebunden und sie beschlägt sich endlich mit einem zarten Thau.

Fig. 309.



Die in diesem Moment abgelesene Temperatur im Innern der Kugel a ist also der Thaupunkt, das heisst, jene Temperatur τ, für welche die vorhandene unbekannte Spannkraft f das Maximum ist. Diese Spannkraft kann demnach jetzt aus den Tabellen aufgesucht werden. Ebenso entnimmt man den Tabellen die Maximalspannkraft F für die Temperatur t des anderen Thermometers, welches die Temperatur der Luft zeigt und rechnet dann $100\,\frac{f}{F}$.

Z. B. man hat beobachtet die Lufttemperatur $t = 20$, dazu gehört $F = 17{\cdot}391$ mm (S. 192), den Thaupunkt habe man gefunden zu $\tau = 5$, dazu gehört $f = 6{\cdot}534$ mm, mithin ist der Feuchtigkeitsgrad

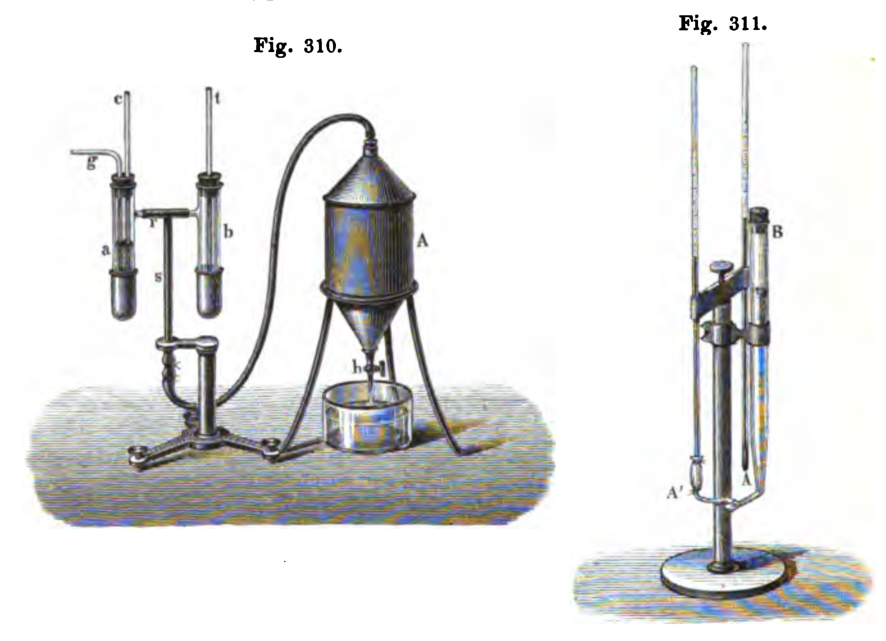
$$= 100 \cdot \frac{6{\cdot}534}{17{\cdot}391} = 37{\cdot}6.$$

Régnault hat, einer Idee Döbereiner's folgend, den Apparat verbessert, indem er ihm die in Fig. 310 (a. f. S.) dargestellte Einrichtung gab. a und b sind zwei Glasröhren, deren untere Enden durch Gefässe von polirtem Silber verschlossen sind; in beide taucht durch einen Kork ein in $\frac{1}{10}$ Grad getheiltes Thermometer c und t. Das linksseitige Gefäss enthält ausserdem eine Quantität Aether, unter dessen Oberfläche ein oben und unten offenes Glasröhrchen g mündet. Beim Oeffnen des Hahns h saugt dann der Aspirator A durch die Seitenröhre r über s Luft und Aetherdämpfe fort, während durch das Röhrchen g Luftblasen in den Aether eindringen. Die dadurch hervorgebrachte rasche Verdampfung des Aethers kühlt denselben alsbald so weit ab, dass sich das Silbergefäss bethaut; der Thaupunkt lässt sich durch den gleichzeitigen Anblick des nichtbethauten Silbergefässes daneben scharf erkennen. Man regulirt nun den Ausfluss bei h so, dass der Thau an der Gränze zwischen Kommen

und Verschwinden gehalten wird und liest mittelst Fernrohrs die zugehörigen Temperaturen τ und t ab.

Wesentlich verschieden von der beschriebenen Methode ist jene von August. Sein Apparat, Fig. 311, unter dem Namen August's Psy-

Fig. 310. Fig. 311.



chrometer sehr verbreitet, besteht aus zwei an einem und demselben Gestelle befestigten Thermometern; die Kugel des einen ist mit einem feinen Leinwandläppchen umgeben, während die Kugel des anderen frei bleibt; wenn man die Hülle der einen Thermometerkugel mit Wasser befeuchtet, so wird das Wasser verdunsten, und zwar wird die Verdunstung um so rascher vor sich gehen, je weiter die Luft von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist. Die Verdunstung des Wassers ist aber von einer Wärmebindung begleitet, in Folge deren das umwickelte Thermometer sinkt. Wenn die Luft vollkommen mit Feuchtigkeit gesättigt ist, so wird kein Wasser verdampfen können, die beiden Thermometer stehen alsdann gleich hoch; ist aber die Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt, so wird das umwickelte Thermometer sinken, und zwar um so tiefer, je weiter die Luft von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist. Aus der Temperaturdifferenz der beiden Thermometer $t - t'$, welche man die psychrometrische Differenz zu nennen pflegt, kann man dann zunächst die Spannkraft f der Luft auf folgende Weise erhalten.

Es ist klar, dass diese Differenz desto grösser sein muss, je mehr die Spannkraft f unter der Maximalspannkraft S des kälteren Thermometers liegt, denn je grösser die Differenz $S - f$, desto rascher muss die

Verdampfung, desto stärker die Abkühlung des nassen Thermometers sein.

Wir werden daher die Differenz $t - t'$ der Differenz $S - f$ direct proportional setzen dürfen. Andererseits nimmt die Verdampfung mit steigendem Luftdruck ab, daher setzen wir die Differenz $t - t'$ dem Barometerstande B verkehrt proportional. Bezeichnen wir demnach mit K eine Constante, so ist

$$K(t - t') = \frac{S - f}{B},$$

woraus

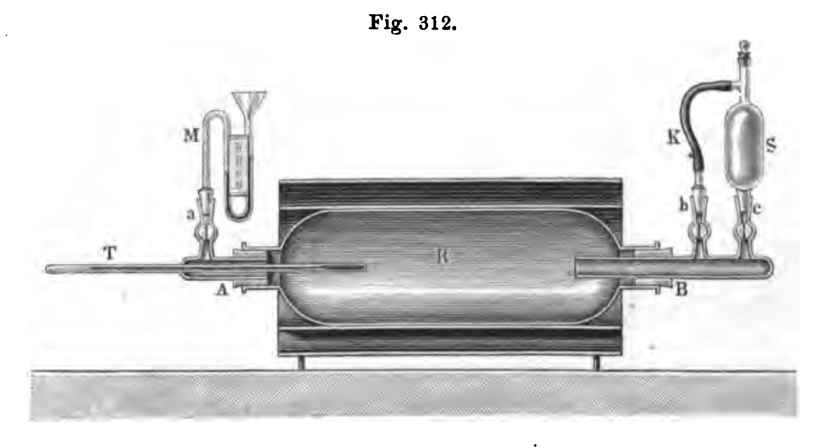
$$f = S - K(t - t')\,B$$

folgt. K wurde durch Versuche zwischen 0·00074 und 0·0013 gefunden und sollte eigentlich für jede Localität eigens durch Controlbestimmungen ermittelt werden. Man kann dafür im Mittel 0·00095 setzen. In der Regel bedient man sich zur Berechnung einer der zahlreichen eigens für das Psychrometer berechneten Tafeln.

Eine sehr einfache Methode zur Bestimmung der Spannkraft f besteht darin, dass man ein abgesperrtes Quantum der zu untersuchenden Luft von ihrem Wasserdampf durch Absorption mit Schwefelsäure befreit und dann beobachtet, um wie viel sich der Gesammtdruck verringert hat. Offenbar muss die Druckverminderung gleich f sein.

Auf dieses Princip ist Edelmann's Hygrometer (neuere Apparate für naturwissenschaftliche Schule und Forschung 1879) gegründet. (Fig. 312.) Dasselbe besteht aus dem Glasgefässe R, welches durch

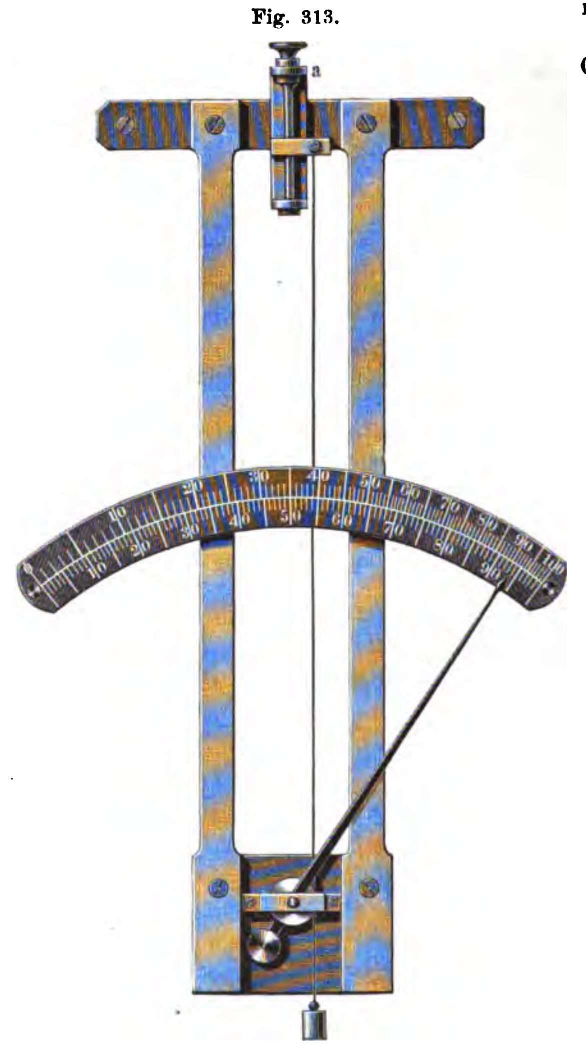
Fig. 312.



zwei Kautschukpfropfen A und B verschlossen und in ein doppelwandiges Gefäss aus Weissblech eingeschoben werden kann; dem Thermometer T mit der Glasröhre, dem Glashahn und dem Glasconus a, in welchen das Manometer M einzusetzen ist; endlich aus dem Glasrohr mit den beiden Hähnen und Conusen b und c, wovon erstere mit dem Kaut-

schukschlauch K, letztere mit dem Glasgefässe S verbunden werden. K und S communiciren unter sich, wie die Figur zeigt. Die Ausführung einer Messung erfordert folgende Operationen:

Fig. 313.



1) Der gereinigte und getrocknete Apparat wird in die Blechumhüllung gesteckt, die Kautschukpfröpfe werden sammt den Glaseinsätzen hineingepresst und nach Schliessung des Hahns b wird durch die geöffneten Hähne a und c mittelst angesteckten Schlauches die Luft des Beobachtungsortes durchgesaugt.
2) Man schliesst alle Hähne, verbindet den Schlauch K mit dem Gefässe S und setzt das Manometer M, dann den Conus von K und endlich den von S in die Hohlconuse a, b, c.
3) Man füllt das Gefäss S mit Schwefelsäure und verschliesst dasselbe luftdicht.
4) Man öffnet alle Hähne, so dass Schwefelsäure eintritt und ebenso viel Volum Luft verdrängt. Nach kurzer Zeit kann man am Manometer M die Spannkraftverminderung ablesen.

Nach dem Versuche wird der Apparat zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, endlich mit Aether ausgewaschen und durch einen Luftstrom getrocknet.

Neuestens hat A. Matern (Wiedem. Ann., Bd. IX, S. 147) ein von obigem abweichendes Hygrometer beschrieben. Zwei Gefässe, mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, communiciren durch ein Manometer. Man sättigt hierauf die Luft im Innern des einen Gefässes mit Wasserdampf und beobachtet die eingetretene Druckdifferenz. Näheres am citirten Orte.

Endlich haben wir noch ein älteres in neuester Zeit wieder in Gebrauch gekommenes Hygrometer, nämlich das Haarhygrometer von Saussure zu beschreiben, welches sich darauf gründet, dass das menschliche Haar, wie manche andere organische Stoffe, Wasser aus der feuchten Luft anzieht.

Das Haar ist mit seinem oberen Ende befestigt, das andere Ende aber ist um eine mit zwei Rinnen versehene Rolle geschlungen, während in der anderen Rinne um die Rolle ein Seidenfaden geschlungen ist, an welchem ein kleines Gewicht hängt, durch welches das Haar beständig gespannt erhalten wird. An der Axe der Rolle ist ein Zeiger befestigt, welcher an einem Gradbogen hin- und hergeht, wenn die Rolle durch die Verlängerung oder Verkürzung des Haares gedreht wird.

Wenn sich das Instrument in feuchter Luft befindet, so absorbirt das Haar viel Wasserdampf und wird dadurch länger, in trockener Luft aber verkürzt es sich, wodurch natürlich der Zeiger bald nach der einen, bald nach der anderen Seite gedreht wird.

Derjenige Punkt der Scala, auf welchen sich der Zeiger einstellt, wenn sich das Instrument in vollkommen trockener Luft befindet, ist der Nullpunkt der Scala, derjenige Punkt dagegen, auf welchen der Zeiger in einer ganz mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre deutet, wird mit 100 bezeichnet und der Zwischenraum zwischen diesen beiden Punkten in hundert gleiche Theile getheilt.

Fig. 313 zeigt ein Haarhygrometer, wie dasselbe von Herrmann und Pfister in Bern verfertigt wird. Das Instrument hat zwei Scalen. Die obere Scala giebt den Feuchtigkeitsgrad in Procenten, die untere theilt nach Saussure den Zwischenraum zwischen den äussersten Stellungen in 100 gleiche Theile. Diese beiden Scalen differiren von einander beträchtlich. Nach Gay-Lussac gilt folgende Tabelle für die Umwandlung der Saussure'schen Haarhygrometergrade in Feuchtigkeitsgrade.

Haarhygrometergrade	Feuchtigkeitsgrade	Haarhygrometergrade	Feuchtigkeitsgrade
0	0	60	36·28
10	4·57	70	47·19
20	9·45	80	61·22
30	14·78	90	79·09
40	20·78	100	100·00
50	27·79		

Die an einem Haarhygrometer aufgetragene Scala der Feuchtigkeitsgrade kann daher nicht gleich weit abstehende Scalentheile besitzen.

Klinkerfues hat durch eine sinnreiche Combination zweier Haare ein Hygrometer construirt, dessen Scala aus gleich weit abstehenden Theilstrichen besteht, indem er durch den Mechanismus die Abweichungen compensirte. Wir können hier aus Raummangel die Theorie und die Construction des Klinkerfues'schen Bifilar-Hygrometers nicht besprechen. Dasselbe wird von W. Lambrecht in Göttingen angefertigt.

161 **Tägliche und jährliche Variationen im Wassergehalte der Luft.** Da bei hoher Temperatur mehr Wasserdampf in der Luft verbreitet sein kann, indem mit steigender Wärme das Wasser an der Oberfläche der Gewässer und vom feuchten Boden mehr und mehr verdunstet, so lässt sich wohl erwarten, dass der Wassergehalt der Luft im Laufe eines Tages ab- und zunehmen wird.

Durch Versuche mit den oben beschriebenen Instrumenten hat man ermittelt, dass sich im Allgemeinen die Menge des Wasserdampfes in der Luft vermehrt, wenn von Sonnenaufgang an die Temperatur steigt; jedoch dauert dies nur bis 9 Uhr, wo ein durch die starke Erwärmung des Bodens veranlasster aufwärts steigender Luftstrom die Dämpfe mit in die Höhe nimmt, so dass der Wassergehalt der unteren Luftschichten geringer wird, obgleich bei immer zunehmender Wärme die Bildung der Dämpfe fortdauert. Die Abnahme dauert bis gegen 4 Uhr; jetzt nimmt der Wassergehalt der unteren Luftschichten wieder zu, weil nun die nach oben gerichtete Luftströmung aufhört den sich bildenden Wasserdampf wegzuführen; jedoch dauert diese Zunahme nur bis gegen 9 Uhr Abends, weil nun die immer mehr sinkende Temperatur der Luft der ferneren Dampfbildung eine Gränze setzt.

Im Winter, wo die Wirkung der Sonne weniger intensiv ist, verhält sich die Sache anders; im Januar beobachtet man nur ein Maximum des Wassergehaltes der Luft um 2 Uhr Nachmittags und ein Minimum zur Zeit des Sonnenaufganges.

Wir sagen: „die Luft ist trocken", wenn das Wasser rasch verdunstet und wenn befeuchtete Gegenstände durch dieses rasche Verdunsten schnell trocken werden; dagegen sagen wir: „die Luft ist feucht", wenn befeuchtete Gegenstände an der Luft nur langsam oder gar nicht trocknen, wenn die geringste Temperaturerniedrigung feuchte Niederschläge bewirkt, und wenn etwas kältere Gegenstände sich mit Feuchtigkeit überziehen. Wir nennen also die Luft trocken, wenn sie weit von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist, feucht dagegen, wenn der Thaupunkt der Temperatur der Luft sehr nahe liegt; mit diesem Urtheile über die Trockenheit oder Feuchtigkeit der Luft verbinden wir also durchaus kein Urtheil über den absoluten, sondern nur über den relativen Wassergehalt der Luft. Wenn an einem heissen Sommertage bei einer Temperatur von 25° C. jedes Cubikmeter Luft 13 g Wasserdampf enthält,

so sagen wir, die Luft sei sehr trocken; denn bei dieser Temperatur könnte jedes Cubikmeter Luft 22·5 g Wasserdampf enthalten, oder die Luft müsste bis auf 15° erkaltet werden, um bei unverändertem Wassergehalte gesättigt zu sein. Wenn dagegen im Winter bei einer Temperatur von + 2° jedes Cubikmeter Luft nur 6 g Wasserdampf enthält, so ist die Luft sehr feucht, weil die Luft für die herrschende Temperatur beinahe vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist und die geringste Temperaturerniedrigung schon einen Niederschlag zur Folge hat.

In diesem Sinne können wir sagen, dass zur Zeit des Sonnenaufgangs die Luft am feuchtesten sei, obgleich der absolute Wassergehalt geringer ist als zu jeder anderen Tageszeit. Gegen 3 Uhr Nachmittags ist im Sommer die Luft am trockensten.

Der absolute Wassergehalt der Luft ist wie die mittlere Lufttemperatur im Januar ein Minimum, er nimmt bis zum Juli zu, wo er sein Maximum erreicht, dann aber nimmt er wieder ab, bis zum Ende des Jahres.

Obgleich nun der Wassergehalt der Luft im Sommer grösser ist als im Winter, so sagt man doch, die Luft sei im Sommer trockener, weil sie im Sommer durchschnittlich weiter von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist.

Feuchtigkeit der Luft in verschiedenen Gegenden. 162 Die Bildung des Wasserdampfes ist vorzugsweise von zwei Bedingungen abhängig, nämlich von der Temperatur und von der Gegenwart des Wassers. Bei einem unbegränzten Wasservorrathe werden sich um so mehr Wasserdämpfe bilden, je höher die Temperatur ist; bei gleicher Temperatur aber werden sich in wasserreichen Gegenden mehr Dämpfe bilden können als in wasserarmen. Daraus folgt nun, dass der absolute Wassergehalt der Luft unter sonst gleichen Umständen von dem Aequator nach den Polen hin abnehmen muss, und dass sie im Inneren der grossen Continente trockener, d. h. weiter von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist, als auf dem Meere und an den Meeresküsten. Wie sehr die Trockenheit der Luft mit der Entfernung vom Meere zunimmt, beweist schon die Heiterkeit des Himmels der Binnenländer.

Der Thau. 163 Es ist oben, auf S. 629, bemerkt worden, wie der feine Thau auf der glänzenden Kugel des Daniell'schen Hygrometers entsteht, wenn diese Kugel erkaltet wird. Ebenso erklärt sich die Thaubildung im Grossen.

Wenn nach Sonnenuntergang der Himmel heiter und die Luft ruhig bleibt, so werden die verschiedenen Gegenstände auf der Erdoberfläche durch die nächtliche Strahlung gegen den Himmelsraum mehr und mehr erkalten, ihre Temperatur sinkt um 2, 3, ja manchmal um 7 bis 8 Grade unter die Temperatur der Luft herab. Man kann sich davon überzeugen,

wenn man ein Thermometer an einem heitern windstillen Sommerabend zwischen die Grashalme einer Wiese oder in einer sternhellen Winternacht auf die Oberfläche des Schnees hält. Das Thermometer steht hier mehrere Grade niedriger, als wenn man es einige Fuss hoch über dem Boden frei in der Luft aufhängt.

Die durch Ausstrahlung erkalteten Körper der Erdoberfläche erniedrigen auch die Temperatur der sie zunächst umgebenden Luftschichten, und wenn diese bis zum Thaupunkt erkaltet sind, so wird sich ein Theil des in ihnen enthaltenen Wasserdampfes in Form von feinen Tröpfchen an die kalten Körper ansetzen.

Da nicht alle Körper gleiches Wärmestrahlungsvermögen haben, so erkalten auch einige stärker als andere, und so kommt es, dass manche Körper stark mit Thau überzogen sind, während andere fast ganz trocken bleiben. Gras und Blätter erkalten besonders stark durch die nächtliche Strahlung, theils weil sie ein sehr starkes Strahlungsvermögen besitzen, theils aber auch, weil sie frei in die Luft hineinragen, so dass ihnen vom Boden aus nur wenig Wärme zugeleitet werden kann; man findet sie deshalb stärker bethauet als Steine und den nackten Boden.

Eine Wolkendecke, welche den Himmel überzieht, hindert die Thaubildung, weil sie ihre nächtliche Strahlung hindert. Auch wenn ein nur etwas lebhafter Wind weht, thaut es nicht, weil er beständig von Neuem warme Luft mit der Bodenoberfläche in Berührung bringt, wodurch derselben fortwährend Wärme zugeführt wird und die Luft vorbeistreicht, ehe sie bis zum Thaupunkte erkaltet werden kann.

Diese herkömmliche Theorie des Thaues hat jüngst durch Untersuchungen von Levi Stockbridge zu Amherst in Karsas (Naturforscher XII, S. 300) einen Stoss erhalten. Dieser Physiker hat nämlich gezeigt, dass die Temperatur des Bodens während der Nacht im Mittel um 3·7° C. höher ist als die der Luft und dass die Thaubildung wenigstens an Objecten in unmittelbarer Nähe des Bodens gerade umgekehrt vor sich geht als man bisher angenommen hat. Nicht die Feuchtigkeit der Luft wird durch den kälteren Boden condensirt, sondern die aus dem Boden aufsteigenden wärmeren Dämpfe werden durch die kältere Luft condensirt. Dass der Boden in der Nacht Wasser abgiebt, wurde durch directe Wägungen nachgewiesen. Ferner ist auffällig, dass die der Erde nächsten Pflanzen am meisten Thau zeigen. Endlich beobachtet man Thau unter Heuhaufen und Brettern.

Diese neue Erklärung kann jedoch nicht allgemein gelten und die frühere ganz verdrängen, denn es bedecken sich oft auch Stein-, Metall- und Glasplatten mit Thau, welche keine Dämpfe ausströmen lassen.

Der Reif ist nichts anderes als gefrorener Thau. Wenn der Körper, an welchem sich der condensirte Wasserdampf absetzt, unter 0° erkaltet ist, so kann er sich nicht mehr in flüssiger Gestalt, sondern nur in Form von Eisnadeln absetzen.

Nebel und Wolken. Wenn die Wasserdämpfe, aus einem Topf mit kochendem Wasser aufsteigend, sich in der kälteren Luft verbreiten, so werden sie alsbald verdichtet, es entsteht der Schwaden, welcher aus einer Menge kleiner Wasserkügelchen besteht, die in der Luft schweben. Man nennt diesen Schwaden auch öfters Dampf, doch ist es kein eigentlicher Dampf mehr, wenigstens kein Dampf im physikalischen Sinne des Wortes, denn es ist ja ein verdichtetes Wassergas.

Wenn die Verdichtung der Wasserdämpfe nicht durch Berührung mit kalten festen Körpern, sondern durch die ganze Masse der Luft hindurch vor sich geht, so entstehen Nebel, welche im Grossen dasselbe sind wie der Schwaden, den wir über kochendem Wasser sehen.

Nebel entstehen jeder Zeit, wenn die mit Wasserdämpfen gesättigte Luft auf irgend eine Weise durch ihre ganze Masse hindurch unter ihren Thaupunkt erkaltet wird, wenn also die mit Wasserdampf gesättigte wärmere Luft durch Windströmungen an kältere Orte hingeführt, oder wenn sie mit kälteren Luftmassen gemengt wird.

Eine eigenthümliche Erscheinung sind die „trockenen Nebel". Man hat oft bemerkt, dass insbesondere in der Nähe von grossen Städten Nebel auftreten, welche durchaus nicht mit Wasserdampf gesättigt sind, sondern nur 80 Proc., ja sogar nur 46 Proc. relative Feuchtigkeit zeigen.

Nach Frankland erklärt sich dies durch das Vorhandensein von geringen Mengen Steinkohlentheer oder ähnlichen öligen Substanzen, welche die Wasserkügelchen des Nebels mit einem dünnen Häutchen überziehen und deren Vergasung verhindern. Man kann eine ähnliche Wirkung dieser Stoffe beobachten, wenn man Wasser damit bedeckt; ja es kann durch dieselben das Verdampfen von nahe zum Siedepunkte erhitzten Flüssigkeiten verhindert werden. Der reizende Geruch, den manchmal der Nebel zeigt, ja selbst seine gelbliche Farbe stehen damit offenbar im Zusammenhang. Die zahlreichen Feuerstätten für Steinkohlen erklären zur Genüge die Anwesenheit von Steinkohlentheer in der Atmosphäre.

Die Wolken sind nichts anderes als Nebel, welche in den höheren Luftregionen schweben, sowie denn Nebel nichts sind als Wolken, welche auf dem Boden aufliegen. Oft sieht man die Gipfel der Berge in Wolken eingehüllt, während die Wanderer auf diesen Bergspitzen sich mitten im Nebel befinden.

Auf den ersten Anblick scheint es unbegreiflich, wie die Wolken in der Luft schweben können, da sie doch aus Wassertheilchen bestehen, welche offenbar schwerer sind als die umgebende Luft. Da das Gewicht derselben im Vergleich zu ihrer Oberfläche sehr gering ist, so muss die Luft ihrem Falle einen bedeutenden Widerstand entgegen setzen; sie können sich jedenfalls nur sehr langsam herabsenken. Somit müssen aber doch die Wassertheilchen, wenn auch sehr langsam, sinken, und man sollte demnach meinen, dass bei ruhigem Wetter sich die Wolken doch endlich bis auf den Boden herabsenken müssten.

Die bei ruhigem Wetter allerdings herabsinkenden Wassertheilchen können aber den Boden nicht erreichen, weil sie bald in wärmere, nicht mit Dämpfen gesättigte Luftschichten gelangen, in welchen sie sich wieder in Dampf auflösen, und dem Blicke entschwinden; während sich aber unten die Wassertheilchen auflösen, werden an der oberen Gränze neue gebildet, und so scheint die Wolke unbeweglich in der Luft zu schweben.

Wir haben eben die Wolken in ganz ruhiger Luft betrachtet. In bewegter Luft werden sie der Richtung der Luftströmung folgen müssen; ein Wind, welcher sich in horizontaler Richtung fortbewegt, wird die Wolken auch in horizontaler Richtung fortführen, und ein aufsteigender Luftstrom wird sie mit in die Höhe nehmen, sobald seine Geschwindigkeit grösser ist als die Geschwindigkeit, mit welcher die Wassertheilchen in ruhiger Luft herabfallen würden. So erklärt sich denn auch durch die aufsteigenden Luftströme das Steigen des Nebels.

Das Aussehen der Wolken ist, je nachdem sie höher oder tiefer schweben, je nachdem sie mehr oder weniger dicht, auf diese oder jene Weise beleuchtet sind etc., gar mannigfaltig. Howard hat unter den verschiedenen Wolken folgende Hauptarten unterschieden.

1) Die Federwolke, *cirrus*, besteht aus sehr zarten, bald mehr streifigen, bald mehr locken- und federartigen Fasern, welche nach schönem Wetter zuerst am Himmel erscheinen. In Fig. 314 sieht man sie in dem Eck oben rechts bis herunter, wo die zwei Vögel schweben. Bei trockenem Wetter sind die Federwolken mehr streifig, bei feuchtem mehr verwaschen.

2) Die Haufenwolke, *cumulus*, welche in unserer Figur gerade unter die Federwolke gezeichnet ist, bildet grosse halbkugelförmige Massen, welche auf horizontaler Basis zu ruhen scheinen. Diese Wolken erscheinen vorzugsweise im Sommer; manchmal thürmen sich Haufenwolken zu malerischen Gruppen zusammen und bieten dann, von der Sonne beschienen, den Anblick ferner Schneegebirge.

3) Die Schichtwolken, *stratus*, sind horizontale Wolkenstreifen (in unserer Figur unter dem *cumulus*), welche vorzugsweise bei Sonnenuntergang mit ausserordentlicher Farbenpracht erscheinen.

Diese Grundformen gehen auf mannigfaltige Weise in einander über, Howard hat diese Uebergangsformen durch die Namen *cirro-cumulus*, *cirro-stratus*, *cumulo-stratus* und *nimbus* bezeichnet.

Die fedrige Haufenwolke, *cirro-cumulus*, ist der Uebergang der Federwolke zur Haufenwolke, es sind die kleinen, weissen, runden Wölkchen, welche unter dem Namen Schäfchen allgemein bekannt sind.

Wenn die Federwolken nicht einzeln zerstreut, sondern zu Streifen von bedeutender Ausdehnung verbunden sind, so bilden sie die fedrige Schichtwolke, *cirro-stratus*, welche, wenn sie nahe am Horizonte

stehen, den Anblick ausgedehnter Schichten bieten; oft überziehen die *cirro-stratus* den ganzen Himmel mit einem Schleier.

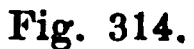
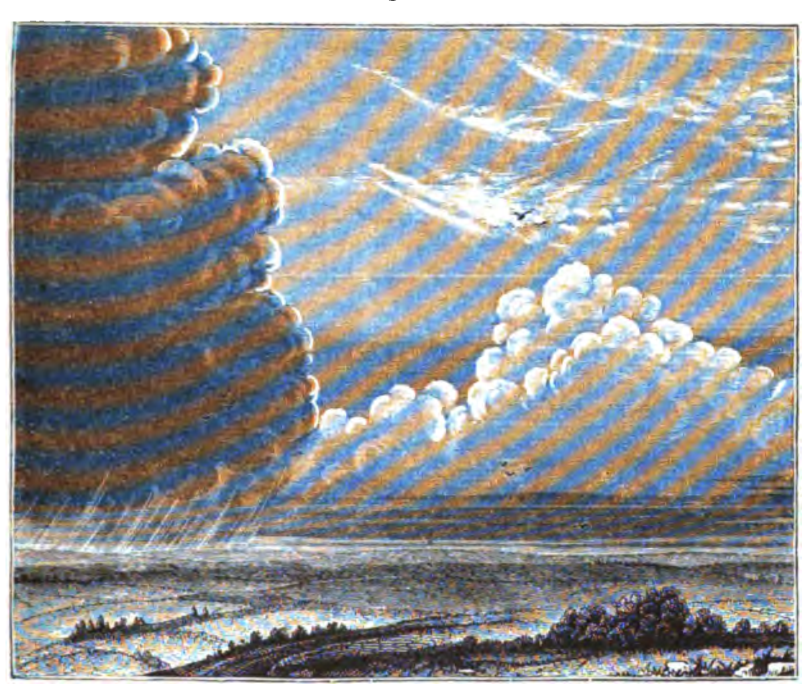


Fig. 314.



Wenn die Haufenwolken dichter werden, so gehen sie in die streifige Haufenwolke, *cumulo-stratus*, über, welche oft den ganzen Horizont mit einem blauschwarzen Farbentone überziehen und endlich in die eigentliche Regenwolke, *nimbus* (in unserer Figur links), übergehen.

Wenn man bedenkt, wie ausserordentlich mannigfaltig an Gestalt sowohl als auch an Farbe die verschiedenen Wolken sein können, so begreift man wohl, dass es oft schwierig ist zu entscheiden, ob das Ansehen einer Wolke sich mehr dem einen oder dem anderen Typus nähert.

Unter allen Wolkenarten sind die Federwolken die höchsten, denn auf hohen Bergen bieten sie noch denselben Anblick wie im Thale. Kämtz hat zu Halle ihre Höhe annähernd zu 6000 m bestimmt. Es ist wahrscheinlich, dass die *cirri* nicht aus Wassertheilchen, sondern aus Schneenädelchen bestehen.

Die Haufenwolken bilden sich gewöhnlich, wenn durch den aufsteigenden Luftstrom die Wasserdämpfe in die Höhe geführt und dort,

wegen der geringeren Temperatur, verdichtet werden. Daher kommt es, dass sich oft gegen Mittag Wolken bilden, während die Sonne am heiteren Himmel aufgegangen ist, und gegen Abend der Himmel wieder heiter wird, weil die Wolken sich wieder senken, wenn der aufsteigende Strom aufhört; in tieferen, wärmeren Regionen angekommen, lösen sich dann die Wolken wieder auf, wenn die Luft nicht mit Dämpfen gesättigt ist. Wenn aber der Südwestwind mehr und mehr Wasserdämpfe herbeiführt, wenn die Luft mit Dämpfen gesättigt ist, so können die sich senkenden Wolken nicht wieder aufgelöst werden, sie werden dichter und dunkler, während oft hoch über den unteren Wolken eine Schicht von Federwolken schwebt. Die unteren Haufenwolken gehen dann mehr und mehr in *cumulo-stratus* über und man hat alsdann Regen zu erwarten.

Wenn durch fortwährende Condensation von Wasserdämpfen die einzelnen Wassertheilchen grösser und schwerer werden, wenn endlich einzelne Theilchen sich nähern und zusammenfliessen, so bilden sich förmliche Wassertropfen, welche nun als Regen herabfallen. In der Höhe sind die Regentropfen noch sehr klein, sie werden aber während des Fallens grösser, weil sie wegen ihrer geringeren Temperatur die Wasserdämpfe der Luftschichten verdichten, durch welche sie herabfallen.

165 **Regenmenge.** Die Menge des Regens, welcher an irgend einem Orte der Erde im Laufe des Jahres fällt, ist für die Meteorologie sehr wichtig zu bestimmen. Die Instrumente, deren man sich zu diesem Zwecke bedient, werden Regenmesser, Ombrometer oder Udometer genannt. Die Figur 315 stellt den gewöhnlichen Regenmesser dar;

Fig. 315.

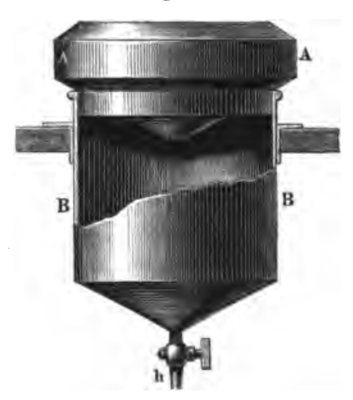
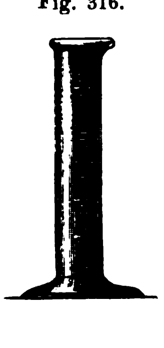


Fig. 316.



er besteht aus einem Blechgefässe A, dessen obere freie, kreisförmige Oeffnung einen Flächeninhalt von $\frac{1}{2}$ (manchmal auch von $\frac{1}{10}$) qm besitzt. Das in 24 Stunden angesammelte Wasser wird täglich um 2 Uhr in den Messcylinder, Fig. 316, abgelassen und gemessen. Ausgedrückt wird die Regenmenge in der Anzahl Centimeter Höhe, welche das Wasser auf

der Erdoberfläche erreichen würde, wenn kein Theil desselben verloren ginge. Die durchschnittliche jährliche Regenmenge beträgt in

Lissabon	67 cm	Frankfurt a. M.	70 cm	Zürich	87 cm	Bergen	224 cm
Marseille	56 „	Göttingen	67 „	Verona	93 „	Stockholm	51 „
Paris	57 „	Regensburg	57 „	Genua	120 „	Copenhagen	47 „
Dover	119 „	Erfurt	34 „	Rom	79 „	Upsala	45 „
London	63 „	Innsbruck	80 „	Palermo	56 „	Petersburg	46 „

Die Regenmenge ist jedoch nicht gleichförmig über das ganze Jahr vertheilt; in dieser Beziehung lässt sich Europa in drei Provinzen theilen.

In England, auf den Westküsten von Frankreich, in den Niederlanden und Norwegen sind die Herbstregen vorherrschend.

In Deutschland, den westrheinischen Gegenden, Dänemark und Schweden herrschen die Sommerregen vor.

Die Sommerregen fehlen im südöstlichen Frankreich, Italien, dem südlichen Portugal, überhaupt dem Theile Europas, welcher Afrika zunächst liegt, fast ganz.

Die Anzahl der Regentage während eines Jahres nimmt in Europa im Allgemeinen von Süden nach Norden zu. Im Durchschnitte kommen auf das Jahr

im südlichen Europa	. . . 120	Regentage
„ mittleren „	. . . 146	„
„ nördlichen „	. . . 180	„

Dass die Regenmenge nicht allein von der Zahl der Regentage abhängen kann, ist klar; denn es kommt ja nicht allein darauf an, an wie vielen Tagen es regnet, sondern auch wie viel es regnet. Wenn in nördlicheren Gegenden die Zahl der Regentage zunimmt, so nimmt dagegen die Intensität des Regens im Allgemeinen ab, und so erklärt es sich z. B., dass in Petersburg die Zahl der Regentage zwar grösser, die Regenmenge aber geringer ist als in Rom.

Mit der Entfernung der Meere nimmt sowohl die Regenmenge als auch die Zahl der Regentage ab; so kommen z. B. im Durchschnitt

in Petersburg	168,
„ Kasan	90,
„ Jakutzk	60

Regentage auf das ganze Jahr.

So wie unter sonst gleichen Umständen der Regen in wärmeren Gegenden intensiver ist, als in den kälteren, so ist er auch in der warmen Jahreszeit intensiver als in der kalten. Im Durchschnitt kommen in Deutschland auf den Winter 38, auf den Sommer 42 Regentage; die Zahl der Regentage ist also im Sommer kaum etwas bedeutender als im

Winter, und doch ist die Regenmenge im Sommer ungefähr doppelt so gross als im Winter. In den Sommermonaten fällt oft bei einem einzigen Gewitter mehr Regen als sonst in mehreren Wochen.

166 **Regen zwischen den Wendekreisen.** Da, wo die Passatwinde mit grosser Regelmässigkeit wehen, ist der Himmel meistens heiter, und es regnet selten, namentlich wenn die Sonne auf der anderen Hemisphäre steht. Auf den Continenten aber wird die Regelmässigkeit des Passates gestört durch die Intensität des aufsteigenden Luftstroms, sobald sich die Sonne dem Zenith nähert; um diese Zeit stellt sich auch ein mehrere Monate andauerndes heftiges Regenwetter ein, während die andere Hälfte des Jahres hindurch der Himmel heiter und die Luft trocken ist.

Humboldt hat uns die Erscheinungen der nassen Jahreszeit im nördlichen Theile von Südamerika beschrieben. Vom December bis zum Februar ist die Luft trocken und der Himmel heiter. Im März wird die Luft feuchter, der Himmel weniger rein, der Passatwind weht weniger stark, und oft ist die Luft ganz ruhig. Mit Ende März beginnen die Gewitter; sie bilden sich des Nachmittags, wenn die Hitze am grössten ist, und sind von heftigen Regengüssen begleitet. Gegen Ende Aprils fängt eigentlich die nasse Jahreszeit an; der Himmel überzieht sich mit einem gleichförmigen Grau, und es regnet täglich von 9 Uhr Morgens bis 4 Uhr Nachmittags; des Nachts ist der Himmel meistens rein. Der Regen wird am heftigsten, wenn die Sonne im Zenith steht. Allmälig wird die Zeit des Tages, in welcher es regnet, immer kürzer, und gegen Ende der Regenzeit regnet es nur Nachmittags.

Die Dauer der Regenzeit ist in verschiedenen Gegenden nicht dieselbe, sie beträgt 3 bis 5 Monate.

In Ostindien, wo die Regelmässigkeit der Passatwinde durch örtliche Verhältnisse gestört ist und wo statt ihrer die Moussons wehen, finden wir auch anormale Regenverhältnisse; an der steilen Westküste von Vorderindien fällt die Regenzeit mit der Zeit unseres Sommers zusammen, sie fällt nämlich in die Zeit, zu welcher die Südwestmoussons wehen und, mit Feuchtigkeit beladen, an die hohen Gebirge anstossen. Während es auf der Küste Malabar regnet, ist auf der Ostküste Coromandel der Himmel heiter; hier stellt sich die Regenzeit mit dem Nordostpassat, also gerade zu der Zeit ein, zu welcher auf der Westküste die trockene Jahreszeit herrscht.

In der Region der Calmen findet man diese periodischen Regen nicht, es finden hier fast täglich heftige Regengüsse statt. Der aufsteigende Luftstrom führt eine Masse von Wasserdämpfen in die Höhe, welche sich in den kälteren Regionen wieder verdichten. Die Sonne geht fast immer bei heiterem Himmel auf, gegen Mittag bilden sich einzelne Wolken, welche dichter und dichter werden, bis ihnen endlich, meist unter heftigen Windstössen und elektrischen Entladungen, eine

ungeheure Regenmenge entströmt. Gegen Abend zerstreut sich das Gewölk und die Sonne geht wieder bei heiterem Himmel unter.

Die jährliche Regenmenge ist im Allgemeinen in den Tropen sehr gross; sie beträgt z. B. in Bombay 199, in Kandy 186, in Sierra Leone 218, zu Rio Janeiro 150, auf St. Domingo 272, zu Havanna 232, und in Granada 287 cm. Bedenkt man nun, dass der Regen nur auf wenige Monate vertheilt ist und dass es nur an wenigen Stunden des Tages regnet, so ist es klar, dass der Regen sehr stark sein muss. In Bombay fielen an einem Tage 16 cm, zu Cayenne in 10 Stunden 27 cm Regen. Die Regentropfen sind sehr gross und fallen mit solcher Geschwindigkeit nieder, dass sie auf der nackten Haut ein schmerzhaftes Gefühl erzeugen.

Schnee und Hagel. Ueber die Bildung des Schnees weiss man bis jetzt noch sehr wenig. Wahrscheinlich bestehen die Wolken, in denen sich die Schneeflocken zuerst bilden, nicht aus Dunstbläschen, sondern aus feinen Eisnädelchen, welche durch fortwährende Condensation von Wasserdämpfen grösser werden und so Schneeflocken bilden, welche selbst noch beim Herabfallen durch die unteren Luftschichten wachsen. Sind die unteren Luftregionen zu warm, so schmelzen die Schneeflocken, ehe sie den Boden erreichen, es regnet unten, während es oben schneit. 167

Auf die regelmässige Gestalt der Schneeflocken, welche man am besten beobachten kann, wenn man sie auf einem dunklen, unter 0° erkalteten Körper auffängt, hat schon Kepler aufmerksam gemacht. Fig. 317

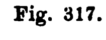




Fig. 317.



Fig. 318.

und 318 zeigen einige Schneefiguren, welche im schneereichen Februar

Schon eine oberflächliche Betrachtung dieser Figuren zeigt, dass sich alle diese Gestalten im Wesentlichen auf einen regelmässigen sechsseitigen Stern zurückführen lassen, wonach denn die Schneeflocken dem hexagonalen Krystallsysteme (dem Krystallsysteme des Bergkrystalls) angehören.

Der Graupelregen, den man gewöhnlich im März und im April beobachtet, entsteht auf ähnliche Art wie der Schnee; die Graupelkörner bestehen aus ziemlich fest zusammengeballten Eisnädelchen.

Der Hagel ist eine der furchtbarsten Geisseln für den Landmann und eines der schwierigsten Phänomene für den Meteorologen.

Die gewöhnliche Grösse der Hagelkörner ist die einer Haselnuss, sehr häufig fallen kleinere, sie werden aber als weniger gefährlich nicht sonderlich beachtet, oft sind sie aber noch weit grösser und zerschmettern dann alles, was sie treffen.

Glaubwürdige Naturforscher haben Hagelkörner beobachtet, welche bis zu 400 g wogen.

Die Form der Hagelkörner ist sehr verschieden. In der Regel sind sie abgerundet, manchmal aber auch abgeplattet oder eckig. In der Mitte der Hagelkörner befindet sich in der Regel ein undurchsichtiger Kern, welcher den Graupenkörnern gleicht; dieser Kern ist mit einer durchsichtigen Eismasse umgeben, in welcher sich manchmal einzelne concentrische Schichten unterscheiden lassen; bisweilen beobachtet man abwechselnd durchsichtige und undurchsichtige Eisschichten; endlich hat man auch schon Hagelkörner mit strahliger Structur beobachtet.

Pouillet fand, dass die Temperatur der Hagelkörner — 0·5 bis — 4° beträgt.

Der Hagel geht gewöhnlich den Gewitterregen voran, oder er begleitet sie. Nie, oder wenigstens selten, folgt der Hagel auf den Regen, namentlich wenn der Regen einige Zeit gedauert hat.

Das Hagelwetter dauert meistens nur einige Minuten, selten dauert es $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Die Menge des Eises, welches in so kurzer Zeit den Wolken entströmt, ist ungeheuer, die Erde ist manchmal mehrere Centimeter hoch damit bedeckt.

Der Hagel fällt häufiger bei Tag als bei Nacht. Die Wolken, welche ihn bringen, scheinen eine bedeutende Ausdehnung und eine bedeutende Tiefe zu haben, denn sie verbreiten in der Regel eine grosse Dunkelheit. Man glaubt bemerkt zu haben, dass sie eine eigenthümliche grauröthliche Farbe besitzen, dass an ihrer unteren Gränze grosse Wolkenmassen herabhängen und dass ihre Ränder vielfach zerrissen erscheinen.

Die Hagelwolken scheinen meistens sehr niedrig zu schweben. Die Bergbewohner sehen öfters unter sich Wolken, welche die Thäler mit Hagel überschütten; ob jedoch die Hagelwolken immer so tief ziehen, lässt sich nicht mit Sicherheit ausmachen.

Einige Augenblicke vor dem Beginne des Hagelwetters hört man ein eigenthümliches rasselndes Geräusch. Endlich ist der Hagel stets von elektrischen Erscheinungen begleitet.

Ueber die Theorie des Hagels sind die Naturforscher noch keineswegs einig. Die Hauptschwierigkeit bildet dabei die Erklärung, wie es kommt, dass die Hagelkörner nicht längst früher zur Erde fallen, bevor sie eine so bedeutende Grösse erlangt haben, oder, falls sie schon als kleine Körner den Fall beginnen, wie sie in der kurzen Fallzeit so stark an Grösse zunehmen können. Volta hatte zuerst versucht, dies dadurch zu erklären, dass er annahm, die ursprünglich kleinen Körner würden so lange zwischen entgegengesetzt elektrischen Wolken hin und her gestossen, bis sie ihre Grösse erlangt haben. Allein diese Theorie ist ziemlich allgemein als unwahrscheinlich aufgegeben. Viel wahrscheinlicher ist eine 1849 von Fr. Vogel aus Frankfurt a. M. und etwas später von C. Nöllner aus Hamburg ausgesprochene, 1856 dann unabhängig von De la Rive und 1861 von Defour publicirte Erklärungsweise, welche sich auf die Unterkühlung des Wassers stützt. (Siehe Seite 136.) Wenn man nämlich annimmt, dass die Wasserkügelchen, welche in der Luft schwebend die Wolken bilden, eine starke Unterkühlung unter 0° vertragen, ohne sofort zu gefrieren, so begreift man, dass ein zuerst gebildeter Eiskrystall beim Hindurchfallen durch eine solche Wolke die Ueberkühlung der von ihm berührten Wassermassen aufheben und so mit rasch zunehmender Eiskruste versehen, niederfallen wird. Diese Theorie wird durch mehrere Beobachtungen von J. Müller und anderen Physikern gestützt, welche bemerkten, dass manchmal Regentropfen fallen, die dort, wo sie auffallen, theilweise zu Eis erstarren. Schwaab in Cassel versuchte 1844 und Mohr ebenfalls 1862 die rasche Abkühlung grosser Wassermassen in den Wolken durch das plötzliche Hereinbrechen von sehr kalten Luftmassen aus höheren Regionen der Atmosphäre zu erklären. Allein dieser letzteren Erklärungsweise stehen gewichtige Bedenken gegenüber, die sich insbesondere darauf stützen, dass die bedeutende latente Wärme des Wassers und des Wasserdampfes eine viel massenhaftere Wärmeentziehung verlangen, als durch kalte Luftströme allein hervorgebracht werden kann.

Endlich müssen wir noch der Erklärung von Osborne Reynold erwähnen, welche sich kurz dahin zusammenfassen lässt, dass die grösseren Eispartikelchen schneller fallen als die kleineren, diese überholen und, indem sie sich mit ihnen (durch Regelation) verbinden, allmälig wachsen. Die Gestalt der Hagelkörner entspricht dieser Vorstellung. Ueberdies ist es Osborne Reynold gelungen, durch einen ähnlichen Vorgang künstliche Hagelkörner zu erzeugen. Durch eine Oeffnung von 3 mm Durchmesser, welche am Ende einer 13 mm weiten Röhre angebracht ist, wird ein senkrecht nach aufwärts gerichteter Luftstrom unter 40 bis 50 cm Druck mittelst Blasebälgen emporgestossen und durch zwei feine gläserne Capillarröhren in denselben ein Strom Wasser und ein Strom Aether eingeführt. Durch die Verdampfung des Aethers gefriert das Wasser und wenn man nun dem dadurch entstehenden Eisstrome

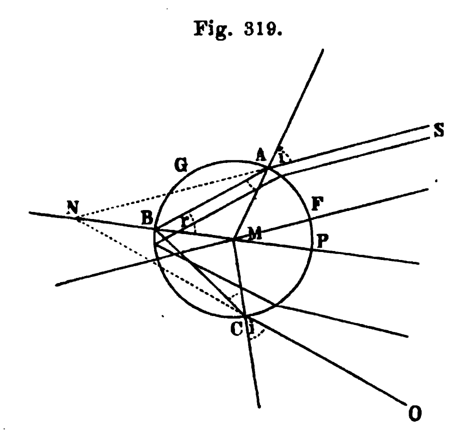
einen spitzigen Holzsplitter entgegenhält, so überzieht er sich mit einem Eisklumpen, der ganz das Aussehen eines Hagelkorns besitzt.

168 **Der Regenbogen.** Es ist allgemein bekannt, dass man einen Regenbogen sieht, wenn man eine regnende Wolke vor sich und die Sonne im Rücken hat. Der Regenbogen bildet gleichsam die Basis eines Kegels, dessen Spitze das Auge bildet und dessen Axe mit der geraden Linie zusammenfällt, welche man durch die Sonne und das Auge legen kann. Unter den eben angegebenen Bedingungen erscheint auch der Regenbogen in dem Staubregen der Wasserfälle und Springbrunnen.

Um den Regenbogen zu erklären, muss man den Weg der Sonnenstrahlen durch die Regentropfen verfolgen.

Wenn ein Sonnenstrahl SA, Fig. 319, einen Regentropfen trifft, so wird er gebrochen, und es ist leicht, die Richtung des gebrochenen Strahles AB zu berechnen oder zu construiren. Der gebrochene Strahl AB wird in B an der Rückwand des Tropfens nach C gespiegelt und tritt dann nach einer zweiten Brechung in der Richtung CO aus. Der austretende Strahl CO macht mit dem einfallenden einen Winkel SNO.

Fig. 319.



Es fallen aber parallel mit SA noch viele andere Sonnenstrahlen auf den Tropfen, und wenn man für einige derselben den Weg durch den Tropfen berechnet oder construirt, wie dies in unserer Figur noch für einen zweiten geschehen ist, so ergiebt sich, dass die austretenden Strahlen nicht unter einander parallel sind.

Während also ein paralleles Lichtbündel auf den Tropfen trifft, tritt ein stark divergirendes Strahlenbündel aus dem Tropfen aus. Es ist begreiflich, dass durch diese Divergenz der aus dem Tropfen kommenden Strahlen die Stärke des Lichteindrucks, den sie hervorbringen, ganz ausserordentlich geschwächt wird, namentlich wenn die Tropfen in einer nur etwas bedeutenden Entfernung vom Auge sich befinden. Unter allen aus dem Tropfen nach zweimaliger Brechung und einmaliger Spiegelung ins Auge kommenden Strahlen können demnach nur diejenigen einen merklichen Lichteindruck machen, für welche diese Divergenz ein Minimum ist oder mit anderen Worten nur diejenigen, welche sehr nahe parallel austreten.

Bei genauerer Untersuchung ergiebt sich, dass eine ziemliche Menge parallel einfallender Strahlen den Tropfen fast in derselben Richtung

verlässt, und zwar diejenigen, für welche der Winkel SNO nahe 42° 30′ ist, wenn es sich um rothes Licht handelt; diese Strahlen werden unter allen aus dem Tropfen kommenden rothen allein einen merklichen Lichteindruck hervorbringen können.

Denkt man sich durch die Sonne und das Auge des Beobachters eine gerade Linie OP, Fig. 320, gezogen, und durch dieselbe eine Ver-


Fig. 320.



ticalebene gelegt; zieht man ferner durch O eine Linie OV so, dass der Winkel $POV = 42^0\ 30'$ ist, so werden nach dieser Richtung hin sich befindende Regentropfen nach einmaliger innerer Spiegelung wirksame Strahlen ins Auge senden. Jedoch nicht allein in dieser Richtung empfängt das Auge wirksame rothe Strahlen, sondern, wie leicht begreiflich, von allen Regentropfen, die in der Kegeloberfläche liegen, welche durch Umdrehung der Linie OV um die Axe OP entsteht; das Auge wird also einen rothen Kreisbogen sehen, dessen Mittelpunkt auf der von der Sonne durch das Auge gezogenen Geraden liegt und dessen Halbmesser unter einem Winkel von 42° 30′ erscheint.

In der erwähnten Richtung sieht man einen Kreis, der als ein rother Ring von 30′ Breite erscheint, weil die Sonne nicht ein Punkt, sondern eine Scheibe ist, die den scheinbaren Durchmesser 30′ hat. Die wirksamen violetten Strahlen treten aber nach einer Richtung aus, welche einen Winkel von 40° 30′ mit den einfallenden Strahlen macht, das Auge erblickt also einen violetten Ring von 30′ Breite, dessen Radius nur 40° 30′ beträgt. Zwischen diesen äussersten Bogen erscheinen die der übrigen prismatischen Farben, und so bildet also gewissermaassen der Regenbogen ein zu einem kreisförmigen Bogen ausgedehntes Spectrum. Die ganze Breite des Regenbogens beträgt ungefähr 2°, da ja der Halbmesser des rothen Bogens um 2° grösser ist, als der des violetten.

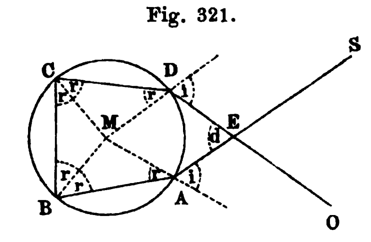
Was die Ausdehnung des farbigen Bogens betrifft, so hängt sie offenbar von der Höhe der Sonne über dem Horizonte ab. Wenn die Sonne eben auf- oder untergeht, so liegt der Mittelpunkt des Bogens gerade

im Horizont, für einen in der Ebene stehenden Beobachter bildet also der Regenbogen gerade einen Halbkreis. Je höher die Sonne steht, desto tiefer liegt der Mittelpunkt des farbigen Bogens unter dem Horizonte, desto kleiner ist also das dem Auge sichtbare Bogenstück.

Ausser dem eben besprochenen Regenbogen sieht man gewöhnlich noch einen zweiten grösseren, mit dem ersteren concentrischen, bei welchem die Ordnung der Farben die umgekehrte ist; beim äusseren Regenbogen ist nämlich das Roth innen, das Violett aussen. Der äussere Regenbogen ist weit weniger lichtstark als der innere, er erscheint weit blasser. Man hatte früher die irrige Ansicht, der zweite Regenbogen sei ein Spiegelbild des ersten. Die Entstehung des äusseren Regenbogens beruht auf denselben Principien, wie die des inneren; er entsteht durch Sonnenstrahlen, welche in den Regentropfen eine zweimalige Brechung und eine zweimalige innere Reflexion erlitten haben.

In Fig. 321 ist der Gang eines Lichtstrahles dargestellt, welchen derselbe im Regentropfen nimmt, um ihn nach zweimaliger innerer Spiegelung zu verlassen. *SA* ist der einfallende Sonnenstrahl, welcher nach *AB* gebrochen, dann in *B* und *C* gespiegelt wird und bei *D* in der Richtung *D O* wieder austritt. In diesem Falle schneiden sich der einfallende und der austretende Strahl und bilden einen Winkel *d* mit einander, dessen Grösse veränderlich ist, je nachdem der einfallende Strahl den Tropfen an einer Stelle, also unter einem anderen Einfallswinkel trifft.

Fig. 321.



In diesem Falle machen die wirksam austretenden rothen Strahlen einen Winkel von 50°, die wirksam austretenden violetten Strahlen machen einen Winkel von $53\frac{1}{2}°$ mit dem einfallenden; das Auge erblickt also eine Reihe concentrischer farbiger Ringe, deren innerster roth ist und 50° Halbmesser hat, während der äussere violette Ring einen Halbmesser von $53\frac{1}{2}°$ hat.

Der äussere Regenbogen ist blasser, weil er durch Strahlen gebildet wird, welche eine zweimalige innere Spiegelung erlitten haben, da das Licht bei jeder Spiegelung eine Schwächung erleidet.

169 **Höfe und Nebensonnen.** Oft sieht man, wenn der Himmel mit einem leichten Wolkenschleier überzogen ist, dicht um die Sonne und den Mond farbige Ringe. Meist sieht man diese Ringe nicht vollständig, sondern nur stückweise. Wenn man die Mondhöfe häufiger beobachtet als die Sonnenhöfe, so liegt der Grund darin, dass das Licht der Sonne zu blendend ist; man sieht aber diese auch, sobald man das Bild der Sonne in ruhigem Wasser oder in einem auf der Rückseite geschwärzten Spiegel betrachtet.

Diese Höfe haben die grösste Aehnlichkeit mit der Glorie, welche man um eine Kerzenflamme sieht, wenn man sie durch eine mit *Semen lycopodii* bestreute Glasplatte betrachtet, und sicherlich sind die Höfe ebenso wie dieses Phänomen zu den Interferenzerscheinungen zu zählen; die Dunstbläschen vertreten die Stelle der feinen Staubtheilchen.

Bisweilen sieht man auch noch zwei grössere farbige Kreise um die Sonne und den Mond, welche mit den Höfen nicht zu verwechseln sind; der Halbmesser des kleineren dieser hellen Ringe erscheint unter einem Winkel von 22 bis 23°, der des grösseren aber unter einem Winkel von 46 bis 47°; das Roth ist bei denselben nach innen gekehrt, der innere Rand ist schärfer, der äussere mehr verschwommen und weniger deutlich gefärbt. Selten erscheinen die beiden Kreise zu gleicher Zeit. Fig. 322 stellt die Erscheinung dar, wie man sie wohl am häufigsten zu

Fig. 322.



beobachten die Gelegenheit hat; es ist nämlich der kleinere Ring von 22° bis 23° Radius; er ist durch einen horizontalen lichten Streifen durchschnitten, welcher sich oft bis zur Sonne selbst erstreckt. Da, wo dieser Streifen den Lichtring durchschneidet, ist er am hellsten; diese hellen Stellen, welche man zu beiden Seiten der Sonne am äusseren Umfange des Ringes sieht, sind die N e b e n s o n n e n; bisweilen erscheint eine solche Nebensonne auch vertical über der Sonne im Gipfel des Ringes; oft erscheint hier aber auch ein Berührungsbogen, wie er in Fig. 322 dargestellt ist. Oft sieht man die Nebensonnen auch ohne die Ringe, oder die Ringe ohne die Nebensonnen. Die Ringe und die Nebensonnen erscheinen ebenfalls nie bei ganz heiterem Himmel, sondern nur wenn derselbe mit einem Schleier überzogen ist.

Man hat die erwähnten Ringe durch eine Brechung des Lichtes in den in der Luft schwebenden Eisnadeln erklärt; wenn die Eisnadeln sechsseitige Säulen sind, so bilden immer je zwei nicht parallele und nicht zusammenstossende Seitenflächen einen Winkel von 60° mit einander, die Eisnadeln bilden also gewissermaassen gleichseitige, dreiseitige Prismen, für welche das Minimum der Ablenkung ungefähr 23° beträgt. Solche Strahlen nun, welche in den Eisnadeln das Minimum der Ablenkung erlitten haben, sind den wirksamen Strahlen des Regenbogens analog, weil viele Strahlen sehr nahe in derselben Richtung austreten. Diese Hypothese erklärt also zugleich die Bildung des Ringes, seine Grösse und die Anordnung der Farben, welche übrigens sehr blass und beim Mondlicht ganz unmerklich sind.

Der Ring von 46° erklärt sich durch die Annahme, dass die Axe der Prismen in der Weise schief steht, dass der rechte Winkel, welchen die Seitenflächen der Säule mit der Basis bilden, der brechende Winkel des Prismas wird. Für ein Eisprisma, dessen brechender Winkel 90° beträgt, ist in der That das Minimum der Ablenkung 46°.

Die Nebensonnenstreifen erklärt man durch die Reflexion der Sonnenstrahlen an den verticalen Flächen der Eisnadeln; er ist da am hellsten, wo er den Ring von 23° durchschneidet, weil hier zwei Ursachen stärkerer Erleuchtung zusammenwirken.

170 **Farbe des Himmels.** Der heitere Himmel erscheint uns blau, und zwar ist dieses Blau, je nach dem Zustande der Atmosphäre, bald heller und weisslicher, bald dunkler; auf hohen Bergen erscheint der Himmel sehr dunkelblau, ja fast schwarz. Es ist dies leicht zu erklären; wenn die Luft absolut durchsichtig wäre, wenn die einzelnen Lufttheilchen gar kein Licht reflectirten, oder vielmehr zerstreuten, so müsste uns der Himmel vollkommen schwarz erscheinen, die Sonne, der Mond, die Sterne würden glänzend auf dem schwarzen Grunde stehen; nun aber reflectiren die Lufttheilchen das Licht, und so kommt es, dass bei Tage der ganze Himmel hell erscheint, weil die von der Sonne erleuchteten Lufttheilchen das Licht nach allen Seiten hin zerstreuen. Diese Erleuchtung der Atmosphäre durch die Sonnenstrahlen ist die Ursache, dass wir die Sterne bei Tage nicht sehen können. Die Lufttheilchen reflectiren vorzugsweise das blaue Licht, und deshalb erscheint uns der an und für sich dunkle Himmelsraum mit Blau überzogen. Je höher wir uns in der Atmosphäre erheben, desto dünner wird dieser blaue Ueberzug und desto dunkler wird uns also auch der Himmel erscheinen; so erscheint auch im Zenith der Himmel stets am dunkelsten blau und gegen den Horizont mehr weisslich.

Das reine Blau des Himmels wird besonders durch die in der Luft schwebenden condensirten Wasserdämpfe gebleicht, durch feine Nebel, welche oft den Himmel mit einem leichten Schleier überziehen, ohne doch schon dicht genug zu sein, um als Wolken zu erscheinen.

Die Erscheinungen der Abend- und Morgenröthe wurden dadurch erklärt, dass man sagte, die Luft lasse vorzugsweise die rothen und gelben Strahlen durch, sie reflectire aber die blauen; des Abends und des Morgens haben aber die Sonnenstrahlen einen sehr weiten Weg durch die Atmosphäre zurückzulegen, daher die rothe Färbung der durchgelassenen Strahlen, welche besonders brillant ist, wenn Wolken durch diese Strahlen beleuchtet werden.

Diese Meinung kann nicht ganz richtig sein, indem das Blau des Himmels durchaus nicht die complementäre Farbe des Abendroths ist. Das Abendroth rührt wahrscheinlich von dem in der Luft enthaltenen Wasserdampfe her.

Das Irrlicht, die Sternschnuppen, Feuerkugeln und die Meteorsteine. 171 Mit dem Namen Irrlicht belegt man eine Lichterscheinung, die sich in Gestalt von beweglichen Flämmchen zur Nachtzeit in sumpfigen Gegenden, Mooren, Kirchhöfen, also, wie es scheint, vornehmlich an Orten, wo Fäulniss und Verwesung vor sich gehen, zeigt. Leider ist dieses Phänomen noch wenig untersucht, da es selten auftritt, und dann die Oertlichkeit und die Umstände einer wissenschaftlichen Prüfung nicht günstig sind. Am glücklichsten war unseres Wissens Herr List aus Lauterbach in Oberhessen, der 1859 in Poggendorff's Annalen ein im Fuldathal aufgetretenes Irrlicht beschrieben hat. Dasselbe erschien ihm in mondheller Nacht am Rande der Landstrasse in Gestalt von zahllosen Flämmchen, welche bei der Annäherung durch den Luftzug verlöschten. Doch nach wenigen Secunden erschienen neue Flämmchen, welche sich nicht hüpfend bewegten, sondern ganz ruhig auf und zwischen den Grashalmen standen. Sie hatten die Grösse eines Hühnereies, und waren von grünlich-weissem Lichte. Es gelang dem Beobachter, in einige der Flammen mit der Hand hineinzugreifen, wobei keine Hitze wahrzunehmen war, wenn er aber einen Finger bewegte, so war die Lichterscheinung verschwunden. Manche entstanden mit einer Art Knall, wie er bei den Blasen von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff wahrgenommen wird. Die Atmosphäre war vollständig ruhig, das Thal mit schweren weissen Nebeln bedeckt und stark riechende modrige Dünste erfüllten die Luft. Ich selbst hatte 1859 Gelegenheit, ein Irrlicht im Loppiosee in Südtyrol vom Ufer aus in 4 bis 6 m Entfernung zu beobachten. Es zeigten sich zwischen Schilfgruppen an einer Stelle, wo der See etwa 2 m Tiefe hatte, hart an der Oberfläche des Wassers Flämmchen von der Grösse und Gestalt einer Schmetterlingsgasflamme, welche aber nie länger als etwa 30 Secunden, meistens viel kürzer, andauerten und während dieser Zeit intermittirend brannten wie eine flackernde Gasflamme. Der Umstand, dass oft ein Flämmchen an einer Stelle erlosch, während gleich darauf ein anderes daneben entstand, erklärt vollständig die Täuschung, als ob die Flammen Sprünge ausführten. Das Licht war sehr schwach und von grünlich-weisser, oder etwas gelb-

licher Farbe. Weder Geräusch noch Geruch war wahrzunehmen. Die Erscheinung machte vollständig den Eindruck, als ob aufsteigende Gasblasen sich entzündeten.

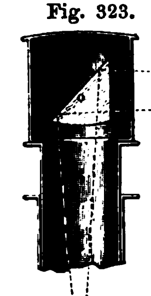
Diese Beobachtungen lassen vermuthen, dass das Irrlicht durch ein Gasgemisch hervorgebracht wird, welches nur geringe Spuren von Phosphorverbindungen enthält, die zwar hinreichen, bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft die Gasblasen leuchtend zu machen, aber nicht eine förmliche Verbrennung mit Hitzeentwickelung herbeizuführen. Es wäre jedoch sehr wünschenswerth, wenn es gelänge, die Erscheinung genauer zu untersuchen.

Die Sternschnuppen, Feuerkugeln und Meteorsteine gehören nicht zu den eigentlichen meteorologischen Phänomenen, denn sie sind kosmischen Ursprungs. Wahrscheinlich sind es planetarische oder kometarische Massen, welche die Sonne umkreisen, dabei der Erde begegnen, beim Eintritte in deren Atmosphäre durch Reibung in Gluth gerathen und entweder nach Durchschneidung der Atmosphäre ihren Weg im Weltenraum fortsetzen (Sternschnuppen) oder zur Erde fallen (Feuerkugeln, Meteorsteine). Diese Erscheinungen gehören daher der Astronomie an. (Siehe J. Müller's kosmische Physik S. 233 bis 260.)

Nachträge und Verbesserungen zum II. Bande, 1. Abtheilung.

Zu Seite 344. Statt des in Fig. 283 abgebildeten Apparates bedient man sich jetzt mit Vortheil eines solchen, bei welchem statt des Spiegels ein total reflectirendes Prisma vorhanden ist. Statt eine separate Linse anzubringen, kann man dann einfach die eine Prismenfläche durch eine convexe sphärische Fläche ersetzen, wie dies Fig. 323 im Durchschnitte zeigt. Offenbar wirkt diese Vorrichtung ebenso wie ein Spiegel und eine planconvexe Linse gleicher Krümmung, hat aber den Vortheil viel grösserer Lichtstärke und gegenüber einem Amalgamspiegel auch den grösserer Schärfe, da die doppelte Reflexion an Vorder- und Hinterwand wegfällt.

Fig. 323.



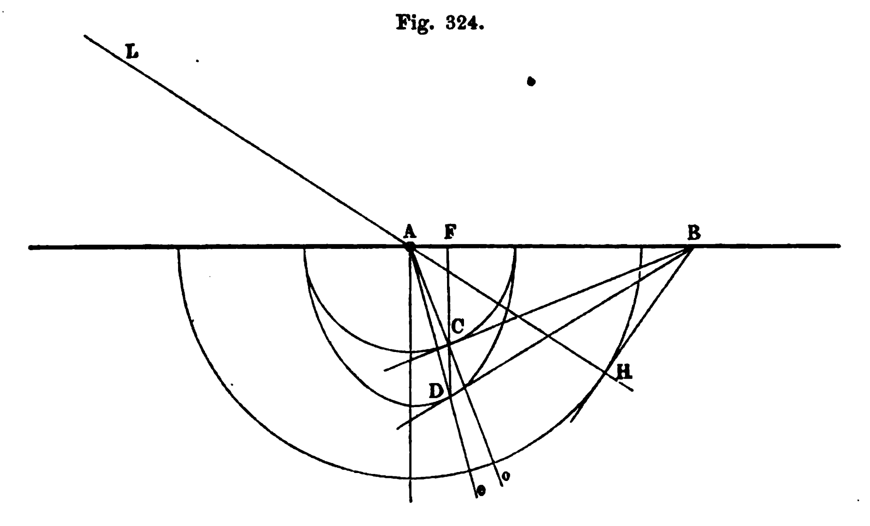
Zu Seite 460. Neuestens hat A. Cornu Wellenlängen der noch brechbareren Lichtsorten gemessen, welche von Magnesium, Aluminium, Cadmium und Zink ausgesendet werden. Hiernach käme die kürzeste bis jetzt beobachtete Wellenlänge = 185·22 Milliontel Millimeter einer von Soret mit 32 bezeichneten Linie im Aluminiumspectrum zu.

Zu Seite 495, Zeile 15 von oben. Neuestens ist es E. Lommel gelungen, aus Fluorescenzversuchen den Nachweis zu führen, dass die Fresnel'sche Annahme die richtige ist, dass also Schwingungsrichtung und Normale der Polarisationsebene zusammenfallen.

Zu Seite 508, Zeile 4 von unten. In dem Satze: „Beim Kalkspath werden die ordinären Strahlen stärker gebrochen als die extraordinären", ist das Wort „Strahlen" durch „Wellen" zu ersetzen. Es giebt nämlich auch Axenstellungen, bei welchen in negativen Krystallen die ordentlichen Strahlen sogar schwächer gebrochen werden als die ausserordentlichen. Der einfachste Gränzfall dieser Art entspricht der Figur 324 (a. f. S.) Die Axe der Wellenfläche liegt in der Einfallsebene senkrecht zum Einfallslothe. Die unter dieser Voraussetzung ausgeführte Construction der Doppelbrechung giebt die Berührungspunkte C und D, welche (vermöge eines auf den Eigenschaften der Subtangente der Ellypse beruhenden Lehrsatzes) in einer zur Axe der Wellenfläche senkrechten Geraden liegen, wodurch eben die stärkere Brechung des extraordinären Strahles Ae, nicht aber der extraordinären Welle BD in diesem Falle bedingt wird. Malus hat mit Hülfe dieses speciellen Falles den expe-

rimentellen Nachweis geliefert, dass der extraordinäre Theil der Wellenfläche ein Rotationsellipsoid ist.

Fig. 324.



Druckfehler zum II. Bande, 1. Abtheilung.

Seite 204 Zeile 19 von oben ist statt: Wheatstone zu setzen Wollaston.

„ 460 Zeile 8 von unten sind die Namen Mascart und Esselbach zu vertauschen.

„ 521 Fig. 452 I und II sind, wie auch aus dem Text zu ersehen ist, die Buchstaben o und e zu vertauschen.

Nachträge und Verbesserungen zum II. Bande, 2. Abtheilung.

Zu Seite 45, Zeile 11 bis 7 von unten ist zu bemerken, dass die Recknagel zugeschriebene Gleichung ebenfalls von Wüllner berechnet ist. Dieselbe stimmt mit einer Tabelle gut überein, welche Recknagel aus den Vergleichungen des Quecksilberthermometers mit dem Luftthermometer abgeleitet hat.

Fig. 325.



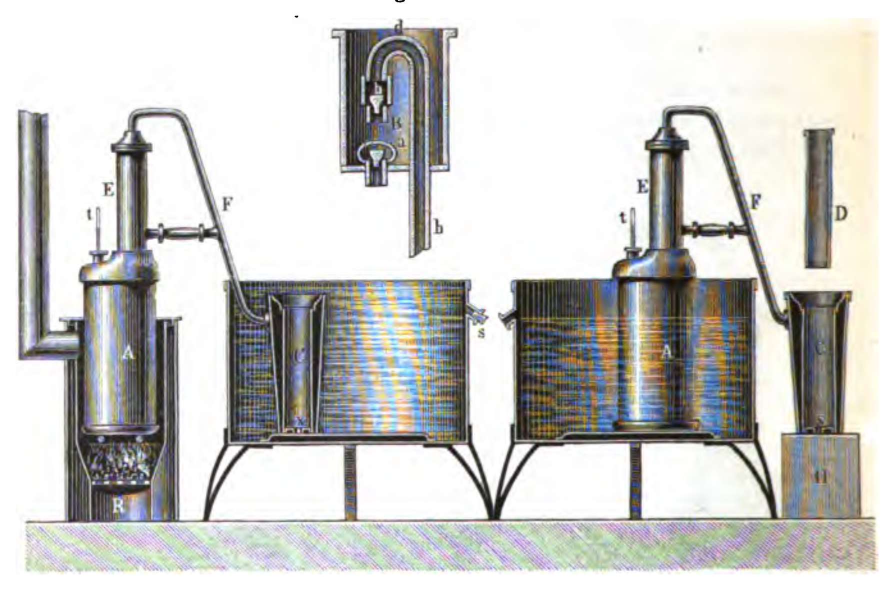
Zu S. 142. Neueste Bestimmungen hoher Schmelzpunkte von Metallen von J. Violle (C.R. 89) haben ergeben:

Silber	954
Gold	1035
Kupfer	1054
Palladium	1500
Platin	1775
Iridium	1950

Zu Seite 227. Wir geben zur Ergänzung der unvollständigen Beschreibung des Carre'schen Ammoniak-Eisapparates auf S. 227 nachfolgend in Fig. 325 eine Durchschnittszeichnung desselben, in Fig. 326 und 327 (a. f. S.) eine Darstellung des Gebrauchs in den beiden Phasen des Experimentes. Man beachte in Fig. 325 den Kessel A, die Ventilkammer B und die beiden Ventile a und α. Während der Kessel A erhitzt wird (Fig. 325), tritt das ausgetriebene Ammoniakgas durch das Ventil a aus und gelangt durch das Rohr F in den Condensationsraum des Refrigerators C, welcher während dieser Zeit in kaltes Wasser gestellt wird; das Ventil α bleibt während dieser Zeit geschlossen. Während der zweiten Hälfte des Processes wird der Kessel kühl gestellt und der Refrigerator in schlechte Wärmeleiter gehüllt. Das wieder verdampfende Ammoniak kehrt nun durch das obere Ventil α und die Röhre h in das Wasser des Kessels A zurück, wo es sehr heftig absorbirt wird. In den Innenraum des Refrigerators wird eine Quantität Alkohol gegossen und das mit Wasser gefüllte Blechgefäss D hineingestellt.

Die Oeffnung x dient zum Ablassen des Alkohols und wird mittelst Kork verschlossen. l in Figur 325 ist der Knopf einer Verschlussschraube,

Fig. 326 und 327.



welche in der Regel nicht mehr geöffnet zu werden braucht, wenn einmal die Luft des Apparates ausgetrieben ist, da dessen Füllung immer dieselbe bleibt.

Zu Seite 323. Die wahre specifische Wärme des Platins ist nach J. Violle bis zu 1200° C. gegeben durch:

$$c_t = 0{\cdot}0317 + 0{\cdot}000012\,t.$$

Druckfehler zum II. Bande, 2. Abtheilung.

Seite 49 Zeile 2 von unten statt $(P'' - P')$ lies: $(P'' - P)$.

„ 64 „ 9 ist statt $c + \frac{(c-m)\,t^2}{100^2}$ zu setzen: $c - \frac{(c-m)\,t^2}{100^2}$.

„ 287 „ 4 und 6 von oben ist statt $(\tau' - t)$ zu setzen: $(\tau' - \tau)$.

„ 350 „ 4 von unten ist statt $T:T:1$ zu setzen: $T:T+1$.

„ 373 ist in der dritten Spalte der Tabelle zweimal der Buchstabe t ausgefallen.

„ 406 Fig. 220 sollte die ausgezogene und die punktirte Curve auf der Abscissenaxe statt zwischen 4 und 5 beim Abscissenpunkt 3·87 beginnen.

„ 433 Zeile 5 statt 2948 kg lies: 2·948 kg.

„ 434 „ 16 von unten statt $12{\cdot}1\,.\,x$ lies: $12{\cdot}1 : x$.

„ 449 „ 6 „ „ „ 0·78657 „ 0·78657 — 1.

